А. И. Рахимов

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Москва Издательство « Химия » 1979

6П7.5
Р27
УДК 661.729

Рахимов А. И.

Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979 г. — 392 с., ил.

В книге подробно рассмотрены химия и технология незамещенных и замещенных органических перекисных соединений (гидроперекисей, перекисей, галоген- и гидроксилпроизводных, альдегидо- и кетоперекисей, карбоксил- и азотсодержащих перекисных соединений, ди- и полиперекисей). Описаны свойства этих соединений, возможные методы синтеза и промышленные процессы получения. Особое внимание уделено технике безопасности при получении перекисных соединений и работе с ними. Специальный раздел посвящен применению органических перекисей в химико-технологических процессах.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников, занятых изучением, производством и применением органических перекисных соединений. Она представляет интерес для преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

392 с., 44 рис., 168 табл., список литературы 744 ссылки.

Р $\frac{31407\text{-}035}{05(01)\text{-}79}$ 35-79

© Издательство «Химия», 1979 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 7

Часть I. **Химия и технология незамещенных органических перекисей** 9

Глава 1. Гидроперекиси 9

Получение гидроперекисей окислением углеводородов . . . 9
Получение гидроперекисей алкилированием перекиси водорода 23

Методы алкилирования перекиси водорода 23
Механизм алкилирования перекиси водорода 27

Свойства гидроперекисей 29
Технология получения гидроперекисей 42

Получение гидроперекисей окислением углеводородов 42
Получение гидроперекисей алкилированием перекиси водорода спиртами 49

Техника безопасности в производстве гидроперекисей . . . 50
Литература 53

Глава 2. Перекиси алкилов 59

Методы синтеза перекисей алкилов 59
Свойства перекисей алкилов 63
Технология получения перекисей алкилов 67
Техника безопасности в производстве перекисей алкилов . . 69
Литература 70

Глава 3. Перекиси ацилов 72

Методы синтеза перекисей ацилов 72
Свойства перекисей ацилов 75
Технология получения перекисей ацилов 91
Техника безопасности в производстве перекисей ацилов . . 92
Литература 94

Глава 4. Перэфиры 97

Методы синтеза перэфиров 97
Свойства перэфиров 100
Технология получения перэфиров 109
Техника безопасности в производстве перэфиров 111
Литература 111

Глава 5. Перкарбонаты 113

Методы синтеза перкарбонатов 113
Химические свойства перкарбонатов 116
Технология получения пероксидикарбонатов 123
Техника безопасности в производстве пероксидикарбонатов 125
Литература 127

Часть II. Химия и технология замещенных органических перекисей 128

Глава 6. Галогенпроизводные органических перекисей 128

Методы синтеза фторсодержащих перекисных соединений . . 128
Химические свойства фторсодержащих перекисных соединений 132
Методы синтеза хлор- и бромсодержащих перекисных соединений 137
Химические свойства хлор- и бромсодержащих перекисных соединений 146
Технология получения перекиси 2,4-дихлорбензоила . . . 159
Литература 160

Глава 7. Гидроксилсодержащие перекиси и их производные . . . 163

Методы синтеза гидроксилсодержащих перекисей 163
Реакции гидроксилсодержащих перекисей, протекающие с сохранением О—О-связи 176
Гидролиз и диссоциация гидроксилсодержащих перекисей . . 192
Термическое разложение гидроксилсодержащих перекисей . . 193
Разложение гидроксилсодержащих перекисей в присутствии металлов переменной валентности 201
Технология получения гидроксилсодержащих перекисей . . 201
Литература 204

Глава 8. Альдегидо- и кетоперекиси 206

Методы синтеза альдегидо- и кетоперекисей 206
Реакции кетоперекисей, протекающие с сохранением О—О-связи 213
Термическое разложение кетоперекисей 216
Технология получения кетоперекисей 217
Литература 218

Глава 9. Карбоксилсодержащие перекиси и их производные . . . 219

Методы синтеза карбоксилсодержащих перекисей 219
Реакции карбоксилсодержащих перекисей, протекающие с сохранением О—О-связи 222
Термическое разложение карбоксилсодержащих перекисей . . 226
Реакции карбоксилсодержащих перекисей с металлами переменной валентности 232
Важнейшие представители карбоксилсодержащих перекисей 235
Литература 236

Глава 10. Азотсодержащие перекисные соединения 237

Нитросодержащие перекиси (получение, свойства и важнейшие представители) 237
Аминоперекиси (получение, свойства и важнейшие представители) 251
Перекисные производные карбаминовых кислот (получение, свойства и важнейшие представители) 267
Перекисные нитрилы (получение, свойства и важнейшие представители) 274
Литература 277

Глава 11. Ди- и полиперекисные соединения 279

Методы синтеза ди- и полиперекисных соединений . . . 279
Термическое разложенке ди- и полиперекисных соединенкй . 306
Технология получения ди- и полиперекисных соединений . . 324
Литература 330

Часть III. Применение органических перекисей в химико-технологических процессах 333

Галогенирование углеводородов 333
Сульфохлорирование углеводородов 340
Сульфоокисление углеводородов 345
Полимеризация виниловых мономеров 347
Вулканизация каучуков 369
Литература 381
Предметный указатель 384

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основе многих процессов производства хлорорганических продуктов, поверхностно-активных и биологически-активных веществ, полимерных материалов и резино-технических изделий лежат радикальные реакции, протекающие с участием органических перекисных соединений (пероксидов). Совершенствование этих процессов и повышение качества получаемых продуктов неразрывно связаны с проблемой создания новых полифункциональных перекисных инициаторов (перекись бензоила и другие простейшие незамещенные перекиси не всегда удовлетворяют разнообразным требованиям производства).

Введение заместителей в перекисное соединение (Br, Cl, F, OH, COOH, NO_2 и др.), получение ди- и полиперекисных соединений (особенно с разными по термической стабильности перекисными группами) позволяет существенно изменять температурный диапазон «работы» перекисного инициатора, повышает селективность радикального процесса, что можно использовать для модифицирования полимерного материала. Поэтому в данной книге наряду с описанием химии и технологии незамещенных гидроперекисей, перекисей алкилов и ацилов, перэфиров и перкарбонатов (часть I) широко представлены замещенные перекисные соединения (часть II).

В гл. 1 рассмотрены особенности жидкофазного окисления углеводородов молекулярным кислородом как метода синтеза гидроперекисей; приведены методики по синтезу гидроперекисей из углеводородов различных классов. Кроме широко известной технологии получения гидроперекиси кумила приведена технология получения гидроперекиси *трет*-бутила (окислением изобутана и алкилированием перекиси водорода *трет*-бутиловым спиртом); описан «халкон-процесс», в котором гидроперекиси, получаемые окислением углеводородов, используются для синтеза окисей олефинов.

В гл. 1—5 выбраны наиболее интересные, на взгляд автора, методы синтеза простейших незамещенных органических перекисей. В гл. 6—11, по возможности, приведены новейшие данные по свойствам важнейших замещенных органических перекисей и методики их синтеза. Особое внимание уделено выделению и очистке перекисных соединений. Там, где возможно, приведены данные тонкослойной хроматографии. При изложении свойств органических перекисных соединений использованы данные по их элек-

тронной структуре, полученные с помощью методов квантовой химии и современных физико-химических методов исследования (ИК- и ПМР-спектроскопия).

Автор пытался провести через все разделы книги идею Бутлеровского учения о взаимном влиянии атомов в молекуле (влияние заместителя на перекисную группу и наоборот). При изложении свойств перекисных соединений приведены составы продуктов, образующихся в результате различных реакций перекисей, и наиболее важные параметры термического разложения перекисных соединиений. Показано влияние структуры перекисного соединения, среды и условий разложения на кинетические параметры процесса и на особенности протекания гомолитических реакций.

Автор считает, что инженер-технолог не сможет совершенствовать технологические процессы галогенирования и сульфогалогенирования перекисей, полимеризации, вулканизации и др., не умея ориентироваться в иовой, быстро развивающейся области органической химии — химии гомолитических реакций. Поэтому в книге рассмотрены реакции перекисей с галогенами и смесью сернистого ангидрида и хлора, разложение перекисей в присутствии мономеров и полимеров.

В части III представлен материал по применению органических перекисей в различных технологических процессах (галогенирование, сульфогалогенирование и сульфоокисление углеводородов, полимеризация виниловых мономеров, вулканизация каучуков). Учитывая обилие материала по указанным вопросам, автор ограничился рассмотрением особенностей замещенных перекисных соединений как инициаторов радикальных реакций. В части III показано также влияние полифункциональности перекиси на ее инициирующую активность. В разделе, посвященном вулканизации каучуков, рассмотрена связь скорости разложения перекисного соединения со скоростью структурирования каучука и физико-механическими показателями получаемой резины.

Автор выражает глубокую благодарность И. П. Скибида за замечания, сделанные при просмотре раздела, посвященного окислению углеводородов, а также А. В. Бакланову, оказавшему помощь при подборе материала по технологии получения перекисных соединений, и сотрудникам кафедры органической химии Волгоградского политехнического института за помощь при оформлении рукописи.

Часть I

Химия и технология незамещенных органических перекисей

ГЛАВА 1

ГИДРОПЕРЕКИСИ

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ ОКИСЛЕНИЕМ УГЛЕВОДОРОДОВ

Перекисная теория окисления была создана Бахом и Энглером. С тех пор окисление углеводородов молекуляриым кислородом из лабораторного метода стало промышленным процессом получения гидроперекисей и функциональных производных углеводородов (альдегидов, кетонов, кислот и др.). Окнсление углеводородов молекулярным кислородом проводят в газовой [1—3] и жидкой [4, 5] фазах.

В известной монографии Азингера [3] рассмотрены принципиальные технологические схемы газофазного окисления парафинов в спирты, альдегиды, кетоны и кислоты. При этом в качестве промежуточных продуктов образуются гидроперекиси. Знание закономерностей их образования, разложения и других элементарных актов необходимо для целенаправленного ведения окислительных процессов. Существенное влияние на понимание этих процессов оказала созданная Н. Н. Семеновым общая теория цепных процессов.

Следующим этапом в развитии теории и практики окисления углеводородов явились исследования этого процесса в жидкой фазе. Благодаря тому что плотность жидкой фазы в 3—4 раза превосходит плотность газовой фазы, жидкофазное окисление протекает с бóльшими скоростями и при более низких температурах.

В настоящее время основиые закономерности жидкофазного окисления достаточно хорошо изучены. Значительный вклад в создание современной теории окисления углеводородов в жидкой фазе внесен Н. М. Эмануэлем [5—8].

Рассмотрим особенности жидкофазного окисления углеводородов. Зарождение цепей при окислении углеводородов в жидкой фазе (в отсутствие инициирующих добавок) может происходить по двум конкурирующим реакциям — бимолекулярной (1) и тримолекулярной (2):

$$RH + O_2 \longrightarrow R\cdot + HOO\cdot \qquad (1)$$

$$2RH + O_2 \longrightarrow 2R\cdot + H_2O_2 \qquad (2)$$

Бимолекулярная реакция характерна и для газовой фазы [9], а тримолекулярная реакция происходит практически только в жидкой фазе благодаря высокой концентрации реагирующих веществ и возможности тройных столкновений [10]. Предпочтительность би- или тримолекулярной реакции во многом определяется строением окисляемого углеводорода: углеводороды, содержащие малопрочные С—Н-связи (тетралин), реагируют по реакции (2), а в случае углеводородов с прочной С—Н-связью (циклогексан) или со связью, экранированной метильными группами (кумол, *о*-ксилол), идет реакция (1) [11].

Свободные радикалы образуются не только при зарождении цепей, но и в результате превращения молекулярных продуктов окисления углеводородов (гидроперекисей). Эти реакции называют реакциями вырожденного разветвления:

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{ROOH} &\xrightarrow{k_3} \mathrm{RO\cdot} + \cdot\mathrm{OH} \\ \mathrm{ROOH} + \mathrm{RH} &\longrightarrow \mathrm{RO\cdot} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{R\cdot} \\ \mathrm{ROOH} + \mathrm{ROOH} &\longrightarrow \mathrm{RO\cdot} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{ROO\cdot} \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Образовавшиеся за счет зарождения и вырожденного разветвления цепи радикалы R· начинают цепь окислительных превращений:

$$\mathrm{R\cdot} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{k_1} \mathrm{ROO\cdot} \quad (4)$$

$$\mathrm{ROO\cdot} + \mathrm{RH} \xrightarrow{k_2} \mathrm{ROOH} + \mathrm{R\cdot} \quad (5)$$

$$\mathrm{ROOH} \xrightarrow{k_3} \mathrm{RO\cdot} + \cdot\mathrm{OH} \quad (6)$$

Реакция (4) идет быстро и практически без затраты энергии. Перекисные радикалы ROO· обнаружены с помощью метода ЭПР [12] при низкотемпературном окислении кумола, декалина, 1,1-дифенилэтана и изооктана.

Взаимодействие радикала ROO· с углеводородом (реакция 5) идет с небольшой энергией активации (в зависимости от строения углеводорода энергия изменяется от 16,7 до 50,1 кДж/моль [13—16], что, по-видимому, обусловлено особенностями электронного строения перекисных радикалов).

Например, было установлено [7] влияние алкила в алкилароматических пероксирадикалах на величину заряда на атоме кислорода, несущем неспаренный электрон. Электронная плотность увеличивается в ряду:

$$\mathrm{C_6H_5CH_2OO\cdot} < \mathrm{(C_6H_5)_2CHOO\cdot} < \mathrm{C_6H_5(CH_3)CHOO\cdot} < \mathrm{(C_6H_5)_2(CH_3)COO\cdot} < \mathrm{C_6H_5(CH_3)_2COO\cdot}$$

Этот ряд совпадает с рядом активности этих радикалов в реакциях продолжения цепи [18, 19]. Реакционная способность третичных перекисных радикалов в реакции отрыва атома водорода от молекулы углеводорода в 3—4 раза меньше, чем у первичных и вторичных радикалов [20]. Количество гидроперекиси, образующейся на начальных стадиях окисления (реакция 5), практически соответствует количеству поглощенного кислорода.

Наряду с реакцией (5) радикалы ROO· изомеризуются (свободная валентность переходит от атома О к одному из атомов С с образованием альдегидов (или кетонов) и алкоксирадикалов [21]. Кроме того, радикалы ROO· взаимодействуют с продуктами окисления и образуют новые радикалы, влияющие на скорость окисления, на состав и выход продуктов.

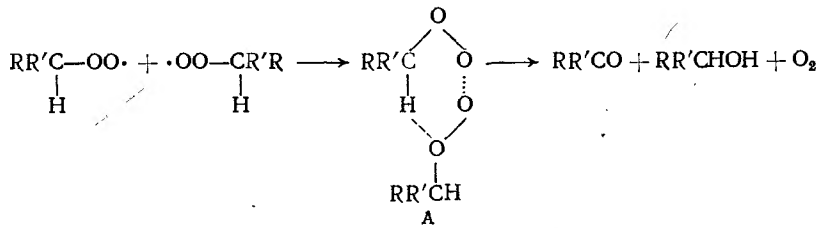
Обрыв цепи (гибель свободных радикалов) происходит при взаимодействии радикалов со стенкой реактора (обрыв на стенке) и по бимолекулярной реакции между двумя радикалами (квадратичный обрыв):

$$\mathrm{R\cdot} + \mathrm{R\cdot} \xrightarrow{k_4} \mathrm{RR} \quad (7)$$

$$\mathrm{R\cdot} + \mathrm{ROO\cdot} \xrightarrow{k_5} \mathrm{ROOR} \quad (8)$$

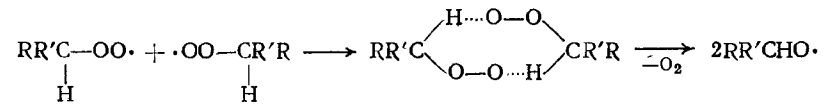
$$2\mathrm{ROO\cdot} \xrightarrow{k_6} \text{Молекулярные продукты} \quad (9)$$

При диспропорционировании алкильных перекисных радикалов образуются спирт, карбонильное соединение и кислород [17, 22]. Пероксикумильные радикалы дают гидроперекись кумила, кислород и α-метилстирол [23] или кумилоксирадикалы и кислород [24]. Диспропорционирование перекисных радикалов идет по механизму Рассела [17] через шестичленное циклическое переходное состояние А:



А

Однако при повышенных температурах спирт и кетон образуются не в одинаковых количествах, как это предусмотрено механизмом Рассела, а с преимущественным выходом спирта. В этом случае наряду с механизмом Рассела реакция может протекать через бициклическое переходное состояние Б с выделением молекулы кислорода и образованием двух алкоксильных радикалов [25]:



Б

Скорость окисления $w_ц$ углеводородов, как цепной реакции, равна произведению длины цепи (ν) и скорости w_i образования активных центров [7]: $w_ц = \nu w_i$. Длина цепи ν равна соотношению скоростей продолжения и обрыва цепи и составляет:

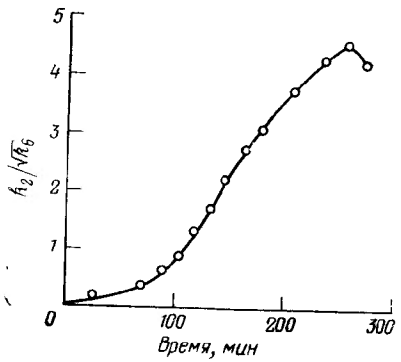
$$\nu = \frac{k_2[ROO\cdot][RH]}{k_6[ROO\cdot]^2} = \frac{k_2[RH]}{k_6[ROO\cdot]}$$

С учетом $[ROO\cdot] = \sqrt{w_i/k_6}$ длина цепи ν и скорость окисления $w_ц$ определяются выражениями:

$$\nu = \frac{k_2[RH]}{\sqrt{k_6 w_i}} \qquad w_ц = -\frac{d[RH]}{dt} = \frac{k_2[RH]}{\sqrt{k_6}}\sqrt{w_i}$$

Важнейшие количественные параметры, характеризующие окисляемость углеводорода, — это активность перекисных радикалов в реакциях продолжения (k_2) и обрыва (k_6) цепи и скорость образования свободных радикалов. Теоретически в случае постоянства механизма окисления отношение константе не меняется: $k_2/\sqrt{k_6} = \text{const}$. При эксперименте (рис. 1) это отношение сначала растет до максимума, а затем уменьшается [6]. Это объясняется тем, что радикалы ROO• взаимодействуют с продуктами окисления, генерируя новые радикалы с иной активностью.

Отношение $k_2/\sqrt{k_6}$ можно определить при известной w_i, вычисляя ее методом ингибиторов [26, 27]. При этом измеряют продолжительность торможения реакции или следят за расходом ингибитора в ходе окисления. Абсолютные значения k_6 получают методом ЭПР, с помощью хемилюминесцентных методов [28, 29], импульсного фотолиза [30] и метода остановленной струи [31].



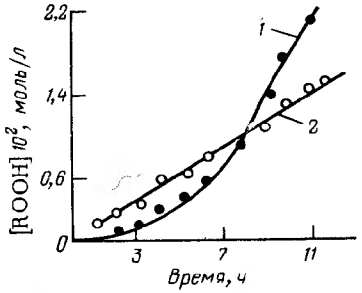


Рис. 1. Кинетика окисления циклогексана при 140 °С и ≈3 МПа.

Рис. 2. Кинетическая кривая (*1*) накопления гидроперекиси при окислении *н*-декана (температура 120 °С) и ее анаморфоза (*2*).

Из рассмотренного механизма видно, что при окислении цепная вырожденноразветвленная реакция должна идти с ускорением по мере накопления гидроперекиси. В начальный период окисления накопление гидроперекиси (рис. 2) описывается параболическим законом [7]

$$\sqrt{[ROOH]} = at \qquad \text{или} \qquad [ROOH] = a^2t^2$$

где

$$a = \frac{k_2[RH]\sqrt{k_3}}{\sqrt{k_6}}$$

а k_3 — константа скорости разложения гидроперекиси на радикалы. Эта закономерность наблюдается тогда, когда скорость вырожденного разветвления возрастает пропорционально концентрации гидроперекиси, а скорость накопления гидроперекиси существенно превышает скорость ее расходования.

Вполне очевидно, что если в начальный период окисления ввести в систему гидроперекись или какое-либо соединение с невысокой энергией активации разложения (перекись, азосоединение), то образующиеся при его разложении (термическом или под действием УФ-облучения) радикалы выходят в объем из «клетки» растворителя и дают начало новым цепочкам окислительных превращений. Реакция окисления, следовательно, будет идти со значительно большей скоростью.

Для ускорения окисления углеводородов процесс проводят также в присутствии солей металлов переменной валентности (кобальт, марганец, медь, хром), металлов (платина, палладий) и окислов металлов (MnO_2, Ni_2O_3, Ag_2O, Bi_2O_3). При этом окисление идет в условиях гомогенного или гетерогенного катализа [7]. При гомогенном катализе свободные радикалы, образующиеся с участием катализатора, переходят в объем растворителя, вызывая цепь окислительных превращений. В случае гетерогенного катализа все стадии окисления проходят непосредственно на поверхности катализатора.

Гомогенный катализ. В начальный период при нулевой степени окисленности исходного вещества (перекисные соединения отсутствуют) инициирование заключается в отрыве атома водорода от молекулы окисляемого вещества частицами, образующимися при взаимодействии металла переменной валентности с кислородом [32—38]:

$$Me^{n+} + O_2 \longrightarrow Me^{(n+1)+} OO^{-}\cdot \qquad (10)$$

$$Me^{n+1}OO^{-}\cdot + RH \longrightarrow MeOOH + R\cdot \qquad (11)$$

В пользу такого механизма говорит, например, зависимость скорости окисления метиллинолеата в присутствии стеарата кобальта от полярности растворителя [34]: степень сольватации молекул соли Co^{2+} влияет на их комплексообразующие свойства, что и отражается на скорости окисления. Уравнение (10) объясняет, например, процессы окисления кумола до гидроперекиси кумила,

катализируемого фталоцианинами [35], и окисления стирола до полимерных перекисей, катализируемого стеаратом или ацетилацетонатом Co^{2+} [11]. В обзоре [36] обобщен материал по строению и реакционной способности комплексов переходных металлов с кислородом.

Соли металлов переменной валентности могут непосредственно реагировать с углеводородом [39, 40]; при этом происходит перенос электрона от окисляемой молекулы к металлу:

$$RH + Me^{n+} \longrightarrow RH^+ + Me^{(n-1)+}$$
$$RH^+ \longrightarrow R\cdot + H^+$$

В случае насыщенных углеводородов такой процесс, однако, мало вероятен.

Кроме того, свободные радикалы могут образовываться за счет переноса электрона от лиганда L к металлу в молекуле катализатора:

$$Me^{n+}L \longrightarrow Me^{(n-1)+} + L\cdot$$
$$L\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + HL$$

Так, вероятно, идет катализ окисления, например, толуола карбоксилатом Co^{3+}, который разлагается на радикалы:

$$(RCOO)_3Co^{3+} \longrightarrow RCOO\cdot + (RCOO)_2Co^{2+}$$
$$RCOO\cdot \longrightarrow R\cdot + CO_2$$

$$R\cdot + C_6H_5{-}CH_3 \longrightarrow RH + C_6H_5{-}\dot{C}H_2$$

При появлении в реакционной смеси следов гидроперекиси идут реакции разветвления цепи благодаря образованию свободных радикалов за счет разложения гидроперекиси и перехода металла в состояние с более высокой валентностью [41—45] по схеме, предложенной в работе [41]:

$$Me^{n+} + ROOH \longrightarrow Me^{(n+1)+} + RO\cdot + HO^-$$
$$Me^{(n+1)} + ROOH \longrightarrow Me^{n+} + ROO\cdot + H^+$$

В результате этих реакций обеспечивается постоянство соотношения валентных форм катализатора в ходе окисления, что и обусловливает каталитический эффект.

В обзоре [43] дан анализ кинетики и механизма разложения гидроперекисей в присутствии солей переходных металлов. Существенное влияние на этот процесс оказывает образование комплексов гидроперекись+соль. Промежуточные комплексы обнаружены методами ЯМР- и ЭПР-спектроскопии [46, 47] и кинетическими методами [38, 48].

При окислении наряду с реакциями роста цепи на катализаторе может идти и обрыв цепей [49]:

$$ROO\cdot + M_s^+ \longrightarrow ROO{-}M_s^{2+}$$

Здесь M_s — активные центры на поверхности катализатора. В определенных условиях эта ингибирующая функция катализатора

может стать превалирующей. Ускорение или торможение окисления добавками металла переменной валентности наглядно видно из следующей схемы [7]:

$$nROOH + mMe^{n+1}L_x \overset{K}{\longleftarrow} \underset{\text{комплекс}}{[nROOH\cdots mMe^{n+1}L_x]} \overset{k}{\longrightarrow}$$
$$\longrightarrow \underset{\text{клетка}}{[RO\cdot + Me^{n+1}L_xOH]}$$

Свободные радикалы → Ускорение окисления

Молекулярные продукты → Торможение окисления

Константу равновесия (K) образования комплекса, константу скорости его разложения (k) и величины n и m можно вычислить по формуле:

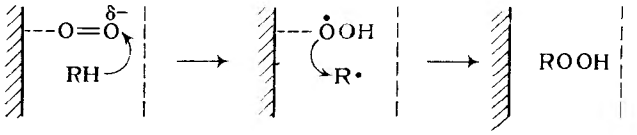
$$w_{ROOH} = \frac{Kk\,[RO\cdot OH]^n\,[Me^{(n+1)+}L_x]^m}{1 + K\,[ROOH]^n}$$

Каталитическое разложение гидроперекисей в значительной мере определяется природой растворителя. Например, при разложении гидроперекиси кумила, катализированном абиетатом кобальта, энергия активации падает от 87,6 кДж/моль (в *н*-нонане) до 54,3 кДж/моль (в бензоле) в ряду растворителей: *н*-нонан < толуол < хлорбензол < бензол [50]. Полярные растворители способны образовывать комплексы с солями металлов [51]. При этом скорость разложения гидроперекиси определяется конкурентным комплексообразованием катализатора с гидроперекисью, продуктами ее разложения и растворителем [51]. Полярность среды и возникающие межмолекулярные водородные связи значительно влияют и на другие элементарные акты жидкофазного окисления углеводородов [6], и это необходимо учитывать на практике.

При **гетерогенном катализе** в качестве катализаторов применяют металлы [52] и окислы металлов [53, 54]. Некоторые окислы катализируют окисление углеводорода, но в то же время не активны в отношении разложения гидроперекиси. Такими свойствами обладает, например, Bi_2O_3 при окислении изопропилбензола [53]. Предварительная адсорбция электронодонорных молекул (H_2, CO, NH_3) на поверхности катализатора ускоряет разложение гидроперекиси, а в присутствии электроноакцепторных молекул (O_2, CO_2, C_2H_2) этот процесс замедляется или полностью останавливается.

Чисто гетерогенная радикальная реакция жидкофазного окисления этилбензола в 1-фенилэтилгидроперекись идет на серебре, нанесенном на промотированную кальцием окись алюминия. Выход гидроперекиси составляет 96% [53]. В этих условиях проис-

ходят адсорбция и активация кислорода на поверхности катализатора [53] и взаимодействие активированного кислорода с углеводородом. Элементарные акты протекают внутри «поверхностной клетки» [53]

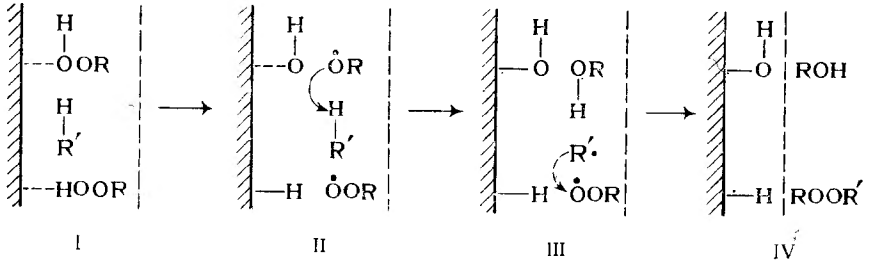


I II III

причем свойства каталитической системы должны обеспечить не только генерирование радикалов HOO• и R•, но и их «стабилизацию» на поверхности катализатора (стадия II); при этом вклад гомогенной реакции невысок (рис. 3).

При гетерогенном катализе удается проводить окисление при сравнительно низких температурах (≈70°С), что значительно замедляет гомолиз гидроперекиси в растворе и объясняет низкий вклад гомогенной реакции. Кроме того, высокий выход гидроперекиси в этом случае объясняется еще и отсутствием цепного разложения гидроперекиси на поверхности катализатора в углеводородном растворителе. Например, в хлорбензоле длина цепи разложения гидроперекиси *трет*-бутила при 70°С равна 11—13, а в этилбензоле всего 1,1—1. При добавлении к хлорбензолу небольших количеств углеводорода (этил- или изопропилбензол) снижается скорость разложения, изменяется состав его продуктов и полностью прекращается цепная реакция ($\nu=1$).

Механизм разложения гидроперекиси можно представить в виде радикального (нецепного) процесса, протекающего внутри «поверхностной клетки» растворителя без выхода радикалов в объем:



I II III IV

Молекулы гидроперекиси, адсорбированные на поверхности катализатора (стадия I), генерируют радикалы RO• и ROO• (стадия II), которые, не теряя связи с поверхностью, взаимодействуют с углеводородом с образованием спирта и перекиси (стадия III, обрыв цепи); эти продукты затем выходят в объем (стадия IV).

Для ускорения окисления углеводородов можно применять радиационнохимический метод [55]. Однако идеальными для окислительных процессов являются мягкие условия, близкие к катализу ферментами [56], на таких катализаторах, как комплексы меди с *о*-фенантролином [48]: в присутствии смеси ацетилацетоната меди с *о*-фенантролином окисление кумола идет при сравнительно низких температурах (30—50°С). Таким образом, выход

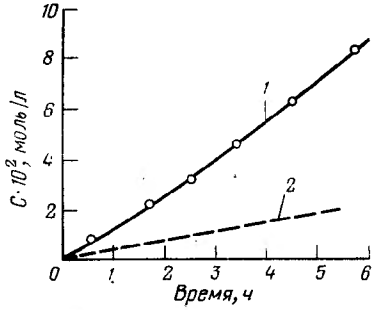


Рис. 3. Кинетические кривые накопления гидроперекисей при окислении углеводородов:
1 — экспериментальная кривая при гетерогенном процессе; *2* — расчетная кривая для гомогенного процесса.

гидроперекисей при жидкофазном окислении углеводородов зависит от строения окисляемого углеводорода, физико-химических свойств образующихся гидроперекисей и условий реакции.

В парафинах нормального строения с кислородом обычно реагируют вторичные углеродные атомы; при этом образуются смеси вторичных гидроперекисей. Статистический характер распределения гидроперекисных групп в углеродной цепи парафина аналогичен наблюдаемому при введении хлора и сульфохлоридных групп [57]. При окислении *н*-гептана, *н*-декана [58] и *н*-додекана [59] идентифицированы в одинаковых количествах все вторичные гидроперекиси. Значительные количества *втор*-гидроперекиси бутила образуются при жидкофазном окислении *н*-бутана в стеклянном реакторе [59]. Глубина превращения *н*-парафинов при этом составляет 2—3%. Концентрация гидроперекисей, выделенных из оксидатов противоточной экстракцией, превышает 97%.

Парафины изостроения преимущественно реагируют по третичному углеродному атому с образованием термически стабильных третичных гидроперекисей. Так, при жидкофазном окислении изобутана процесс можно проводить до концентрации гидроперекиси *трет*-бутила в оксидате 15% и получать эту гидроперекись концентрацией 96,1% [6]. Если в молекуле изопарафина есть два третичных атома С, наряду с моногидроперекисями образуются дигидроперекиси [60].

Олефины при окислении дают непредельные гидроперекиси [6]. В отличие от парафинов, окисление олефинов во избежание участия в химических превращениях двойной связи С=С следует проводить в более мягких условиях. При получении непредельных гидроперекисей иногда рекомендуется облучение [61].

В зависимости от строения олефина ведут окисление до разного содержания гидроперекиси: для гексена-1 (окисление в присутствии хлорида меди) получают 1,5—2% гидроперекиси, а 2-метилпентен-1 окисляют в аналогичных условиях до содержания гидроперекиси 10% [62].

При окислении олефинов по методу Шенка [63] при низких температурах в присутствии фотосенсибилизаторов (хлорофилл, бенгальский розовый) получают гидроперекиси с высоким выходом. Так, из 1,1,2,2-тетраметилэтилена получен 2,3,3-триметил-3-гидропероксибутен-1 с выходом 82%:

$$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow{+O_2} CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3)_2{-}OOH$$

Реакция сопровождается перемещением двойной связи. Образование этой гидроперекиси происходит вследствие изомеризации изопентенилметильного радикала, возникающего на стадии зарождения цепи, в более стабильный:

$$(CH_3)_2C{=}C(CH_3){-}\dot{C}H_2 \longrightarrow (CH_3)_2\dot{C}{-}C(CH_3){=}CH_2$$

Более стабильные изопентенилметильные радикалы начинают цепь окислительных превращений (уравнения 4 и 5 на стр. 10) с последовательным образованием соответствующих пероксирадикалов и гидроперекисей.

При окислении бутена-1 и бутена-2 образуется смесь двух гидроперекисей:

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}OOH \qquad CH_3{-}CH(OOH){-}CH{=}CH_2$$

Из них первая, как и большинство непредельных гидроперекисей, полученных окислением олефинов [64], имеет *транс*-форму.

Если в молекуле углеводорода есть две или больше двойных связей, при его окислении образуются полимерные перекиси [65]. Однако при окислении аллоцимена и мирицена удалось получить мономерные гидроперекиси при низких температурах под действием УФ-облучения и в присутствии фотосенсибилизаторов [65]. При наличии в молекуле углеводорода системы

$$-CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH-$$

первоначальной атаке подвергается метиленовая группа и образуется сопряженная система двойных связей [66]:

$$-CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH- \longrightarrow -CH{=}CH{-}\dot{C}H{-}CH{=}CH-$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$-\dot{C}H{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH- \qquad -CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H-$$

Радикалы с сопряженными двойными связями дают соответствующие гидроперекиси.

Ацетиленовые углеводороды окисляются в соответствующие гидроперекиси и реакция идет с участием С—Н-связей α-углеродных атомов [67—70]. Окисление проводят при комнатной температуре до содержания гидроперекиси в оксидате 10—20%; методом противоточной экстракции выделяют почти 98%-ную гидроперекись.

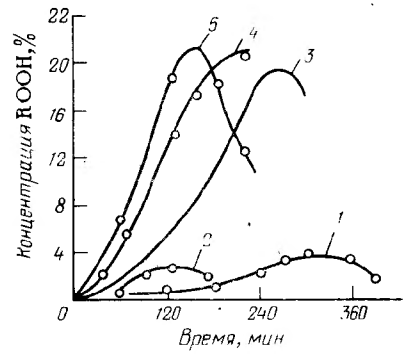


Рис. 4. Влияние строения циклопарафина на его способность к окислению воздухом при 145 °С и ≈3 МПа:

1 — циклогексан; *2* — циклопентан; *3* — циклододекан; *4* — циклодекан; *5* — циклооктан.

Циклопарафины в жидкой фазе окисляются в гидроперекиси с достаточно высокими выходами. При этом на скорость процесса и выход гидроперекиси существенно влияет размер цикла (рис. 4) [71, 72]. Как видно из рис. 4, циклогексан наименее способен к окислению: индукционный период равен 120 мин, а максимальное содержание гидроперекиси через 320 мин составляет всего 3,8%. Циклооктан, циклодекан и циклододекан значительно более реакционноспособны.

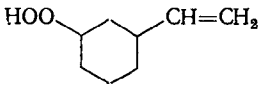
Скорость окисления циклопарафинов и выход гидроперекисей существенно зависят от строения заместителя. В этом отношении интересно сравнить окисляемость циклогексилацетилена и винилциклогексана. При окислении этих углеводородов в присутствии азодиизобутиронитрила в интервале 70—100 °С энергия активации окисления равна [70] 24,2 кДж/моль для циклогексилацетилена и 46,0 кДж/моль для винилциклогексана. Это доказывает, что π-электронная система тройной связи С≡Н более благоприятна для разрыва α-связи С—Н и стабилизации этинилциклоалкильного радикала, чем π-электронная система двойной связи. Получены соответственно 1-этинил- или 1-винил-1-гидропероксициклогексаны.

Окисление бициклических углеводородов наиболее подробно изучено для *цис*- и *транс*-декалинов, когда получается 9-гидроперекись [73, 92].

Циклоолефины при окислении дают достаточно высокий выход гидроперекисей и необходимую их чистоту [74]. Окисление идет с участием α-связи С—Н и в ряде случаев сопровождается миграцией двойной связи (вследствие изомеризации циклоалкенильного радикала, образующегося на стадии зарождения цепи)

[75]. Так, из 1,2-диметилциклогексана получается не только 3-гидроперекись, но и 2,3-диметил-3-гидропероксициклогексен-1.

При окислении 4-винилциклогексена [76] образование гидроперекиси происходит на 87% не по третичному, а по вторичному углеродному атому

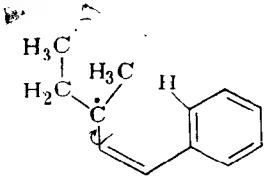


что объясняется стерическими факторами и влиянием двойных связей.

Ароматические углеводороды окисляются с участием С—Н-связей боковой цепи до соответствующих аралкилгидроперекисей. Первичные гидроперекиси (из толуола, *п*-ксилола) обычно получаются с низким выходом [77, 78, 92]. Содержание, например, *п*-метилбензилгидроперекиси в оксидате составляет 1,2% при температуре окисления 60 °С и времени 150 ч [79]. Вторичные гидроперекиси получаются с бо́льшими выходами. Так, выход 1-фенилэтилгидроперекиси при окислении этилбензола при 135—160 °С в присутствии карбонатов и бикарбонатов составил 50% при 15%-ном содержании ее в оксидате, а в случае проведения реакции в мягких условиях (гетерогенный катализ) выход удалось повысить до 96% [53]. Третичные гидроперекиси синтезируют таким путем в больших промышленных масштабах (гидроперекись кумила). Гидроперекись кумила была впервые получена в 1944 г. Окисление кумола проводили под действием УФ-облучения в течение 24 ч при 85 °С и получали в оксидате ≈7,5% гидроперекиси.

Промышленное производство гидроперекиси кумила было организовано впервые в СССР в 1949 г. благодаря работам П. Г. Сергеева, Б. Д. Кружалова и Р. Ю. Удриса [80, 81], и на этой основе впервые было создано производство фенола и ацетона. Для увеличения скорости окисления и выхода гидроперекиси окисление кумола проводят в водно-щелочных эмульсиях [82, 83] или в гомогенной фазе в присутствии солей марганца, кобальта, хрома, меди, никеля [84, 85]. Активные катализаторы окисления кумола — фталоцианин меди или цинка, комплекс тетрацианэтилена и меди [86]. Окисление удается проводить до 35%-ного содержания гидроперекиси в оксидате.

По-разному на окисляемость ароматических углеводородов влияет введение двойной и тройной связи в боковую цепь [69]. Так, скорость окисления 3-метил-1-фенилпентина-1 в два раза выше скорости окисления 3-метил-1-фенилпентена-1, а энергия активации соответственно равна 31,7 и 55,1 кДж/моль. Меньшая реакционная способность углеводорода с двойной связью, видимо, связана с меньшей стабильностью промежуточного аралкенильного радикала, так как из-за стерических факторов возникают препятствия копланарному расположению радикала и делокализации электронной плотности неспаренного электрона в нем:



В условиях 30%-ного образования 3-гидроперокси-3-метил-1-фенилпентина-1 наблюдается ацетилен-аллен-диеновая перегруппировка с образованием до 40% диенов от невошедшего в реакцию алкина.

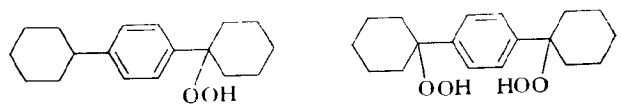
Диалкилбензолы окисляются с образованием моно- и дигидроперекисей. *п*-Ксилол окисляется в *п*-метилбензилгидроперекись с выходом от 1,2% (60 °С и 150 ч) [79] до 5% (120 °С) [87].

При окислении диизопропилбензолов последовательно образуются моно- и дигидроперекиси, причем *пара*- и *мета*-изомеры в начальный период (до глубины окисления 30% в расчете на моногидроперекись) окисляются при 110 °С с одинаковой скоростью [6]. Окисление моногидроперекисей *м*- и *п*-диизопропилбензолов позволило получить дигидроперекиси с выходом 11,8% (для *п*-диизопропилбензола) и 32,5% (для *м*-диизопропилбензола). Моногидроперекиси получены также окислением диизопропилбензолов при 90 °С в присутствии 0,5% карбоната или бикарбоната щелочного металла до содержания 15—25% моногидроперекиси в оксидате; дигидроперекиси выделены при окислении диизопропилбензолов до глубины 70% (в расчете на моногидроперекись), причем в оксидате содержалось 48—50% моногидроперекиси и 8—12% дигидроперекиси [6].

втор-Амил-*о*-ксилолы в присутствии резината марганца и щелочных добавок окисляются значительно быстрее (скорость накопления гидроперекиси 0,4—1% в час), чем *втор*-амилтолуолы, и максимальная концентрация гидроперекиси доходит до 5,9% [6].

втор-Амилэтилбензолы в сходных условиях окисляются с той же скоростью, но максимальная концентрация гидроперекиси составляет 17—21%.

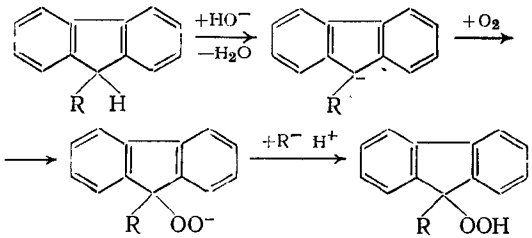
При окислении *п*-дициклогексилбензола получены такие моно- и дигидроперекиси [88]:



При накоплении гидроперекисей в оксидате до 40% количество моногидроперекиси в 8 раз больше, чем количество дигидроперекиси.

При окислении бициклических ароматических углеводородов с неконденсированными ядрами получены гидроперекиси на основе дифенилметана, *п*-толилметана, 1,1-дифенилэтана [89] и его алкилпроизводных [90, 91], 1,1-дифенилпропана [6], 1,1-дифенил-*н*-бутана [9]. В случае двух фенильных радикалов у одного углеродного атома происходит замедление окисления по сравнению с кумолом, по-видимому, вследствие пространственных эффектов. Проведение реакции в растворе карбоната натрия (нейтрализующего побочные продукты — фенол и кислоты, образующиеся при окислении) позволяет получить гидроперекись с выходом 60—65% [6].

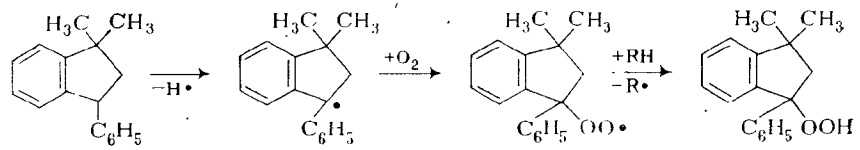
Окислением ароматических углеводородов, содержащих конденсированные ядра, также можно получить гидроперекиси. При окислении тетралина под действием УФ-облучения и в присутствии хлорофилла в качестве сенсибилизатора получена гидроперекись с выходом 37% [93], а при окислении тетралина в присутствии стеарата марганца при 70—75°С в течение 50 ч получена гидроперекись с выходом 37,5% [94]. 1-Метилтетралин при окислении дает третичную 1-гидроперекись [94], а 1,4 диметилтетралин наряду с моногидроперекисью дает дигидроперекись [95]. Окисление 1,4 диалкилтетралинов идет быстрее, чем окисление *о*-диизопропилбензола. При окислении флуорена получается 9-гидроперекись [95]. Из 9-бензил- и 9-алкилфлуоренов в щелочной среде при температуре ниже 0°С получены гидроперекиси с выходом 72—85% [96]. Предполагается, что в этом случае процесс идет не по обычной цепной радикальной реакции, а по ионному механизму:



Гидроперекиси получены из октагидроантрацена и из 9,10-дигидроантрацена [97] с выходом соответственно 15 и 33%.

Окисление фенилиндана при 70—90°С в присутствии резината марганца и мелкодисперсной безводной соды позволяет получить гидроперекиси 1-метил-3-фенилиндана (глубина окисления 90%, выход 95%) и 1,1-диметил-3-фенилиндана (глубина окисления 45%, выход 80%). Для 1,3-диметил-1-фенилиндана образование гидроперекиси селективно идет без добавок соды и резината марганца [98, 99]. При сравнении реакционной способности 1,1-диметил-3-фенилиндана и 1,1-дифенилэтана оказывается, что первый в 3,3—3,4 раза более реакционноспособен, хотя у обоих имеются аналогичные α-водородные атомы. Это объясняется тем, что

α-водородный атом в молекуле инданового углеводорода находится в аксиальном положении и молекула лучше подготовлена к радикальной реакции. Чтобы молекула 1,1-дифенилэтана приняла состояние, выгодное для взаимодействия с пероксирадикалами, требуется дополнительная затрата энергии на вращение вокруг связи C—$C_{ар}$, а в случае индановых углеводородов поворотная изомерия не играет роли. Кроме того, при превращении молекулы 1,1-диметил-3-фенилиндана в радикал высвобождается часть энергии напряжения инданового цикла:



Первичные, вторичные и третичные гидроперекиси получены и при окислении металлоорганических соединений (содержащих Mg, Cd, Zn) [100].

Гетероциклические соединения (тетрагидрофуран и его алкилзамещенные, 1,4-диоксаны, 1,3-диоксоланы и их производные, пирролидин и пиперидин, производные индола, тетрагидрокарбазол и его производные) при окислении дают соответствующие гетероциклические гидроперекиси [65].

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ АЛКИЛИРОВАНИЕМ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Синтез гидроперекисей взаимодействием перекиси водорода с галогенпроизводными углеводородов, спиртами и эфирами представляет собой реакции нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома. Наряду с нуклеофильным замещением для получения гидроперекисей используют реакцию присоединения перекиси водорода по двойной углерод-углеродной связи.

Методы алкилирования перекиси водорода

Алкилгалогениды алкилируют перекись водорода [101—105] по общей схеме:

$$RHal + H_2O_2 \longrightarrow ROOH + HHal$$

Третичные и вторичные хлористые алкилы обрабатывают 80—90%-ной перекисью водорода в слабокислой среде при 0—5°С [101]. Чтобы избежать кислотнокаталитического разложения гидроперекиси, образующийся хлористый водород удаляют, постепенно добавляя бикарбонат натрия. При этом с выходом 82—93% были получены дифенилметилгидроперекись, трифенилметилгидроперекись и 1-метил-1-фенилпропилгидроперекись. Гидроперекись

трет-бутила получена из *трет*-бутилхлорида с выходом 65%, а из *трет*-бутилбромида с выходом 48%. Из *втор*-бутилбромида получено только 4,8% *втор*-бутилгидроперекиси. Хлористый бензил в этих условиях дает 3,7% гидроперекиси. Из бромциклопентана и бромциклогексана даже при 50 °С выход гидроперекисей составил соответственно 18,9 и 5,4% [104]. Если применять соли ртути или хлорид олова, выход гидроперекиси бензила увеличивается до 37%, выход *втор*-бутилгидроперекиси до 33,8% [101], а выход циклогексилгидроперекиси до 16,2%.

С высоким выходом (93%) получена гидроперекись кумила из 2-хлор-2-фенилпропана и 2—8-кратного избытка концентрированной перекиси водорода [102]. Из ди- и трифенилхлорметана и перекиси водорода в присутствии щелочи получены гидроперекиси с выходом более 80% [105].

Спирты алкилируют перекись водорода по схеме [106—110]:

$$ROH + HOOH \longrightarrow ROOH + H_2O$$

Реакцию проводят, обрабатывая третичный спирт 90%-ной перекисью водорода в присутствии небольших количеств серной кислоты. Рекомендуется применять для реакции малые количества (не более 6 мл) спирта из-за взрывоопасности перекиси водорода. Таким путем получены гидроперекиси из *трет*-бутилового спирта, 3-этилпентанола-3, 2,3-диметилбутанола-2, 2,3,3-триметилбутанола-2 и дигидроперекиси из некоторых двухатомных спиртов. Этим же методом получены [106, 107] 1-метилциклогексил-1-этилциклогексил- и *транс*-декалил-9,2-циклогексилтетрадецил-2-гидроперекиси. Первичные и вторичные спирты в этих условиях не реагируют.

Жирно-ароматические вторичные и третичные спирты в идентичных условиях образуют соответствующие гидроперекиси [110]. Так были получены гидроперекиси 1-фенилэтила, дифенилметила, 4-метилдифенилметила и 1-метил-1-фенилпропила. Вместо серной кислоты для более реакционноспособных спиртов достаточно применять карбоновые кислоты. Из соответствующих спиртов и 90%-ной перекиси водорода в уксусной кислоте получены *трет*-фенилалкилгидроперекиси с длинными алифатическими цепями [107]. Первичные спирты превратить в гидроперекиси не удается.

Алкилирование перекиси водорода (27—50%-ной концентрации) идет в мягких условиях при обработке ее одновременно третичным спиртом и 70%-ной серной кислотой. Образующиеся при этом кислые *трет*-алкилсульфаты реагируют с перекисью водорода при 0—5 °С, давая гидроперекиси с выходом 55—80% [108, 109]. Лучшие результаты получены при проведении реакции в метиленхлориде и хлороформе при 60 °С в течение 20 мин. После отгонки растворителей выход *трет*-алкилгидроперекиси составляет ≈80% в расчете на перекись водорода.

В качестве растворителя может быть использован фреон [104]. При действии на 1,3,3-триметилциклогексанол-1 25%-ной перекиси водорода и 50%-ной серной кислоты в фреоне получена гидроперекись с выходом 70%. С помощью кислых алкилсульфатов получены [108] *трет*-бутил-, *трет*-амилгидроперекиси и высшие гидроперекиси типа

$$RC(CH_3)_2—OOH \quad \text{где} \quad R = н\text{-}C_3H_7,\ н\text{-}C_4H_9,\ н\text{-}C_5H_{11}$$

образованные из соответствующего спирта, 70%-ной серной кислоты и 30%-ной перекиси водорода [109], и такие же гидроперекиси, где $R = н\text{-}C_6H_{13}$, $н\text{-}C_7H_{15}$ и $н\text{-}C_8H_{17}$, синтезированные с помощью 40%-ной перекиси водорода и концентрированной серной кислоты при пониженной температуре [109].

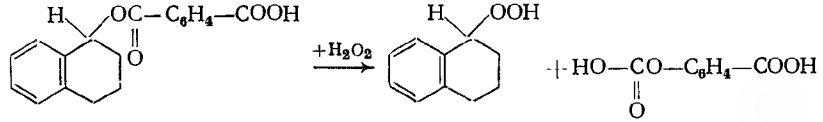
Простые эфиры [110, 111], **сложные эфиры карбоновых** [110, 111] **и сульфокислот и диалкилсульфаты** тоже широко используют для алкилирования перекиси водорода.

Простые эфиры при действии 90%-ной перекиси водорода в присутствии концентрированной серной кислоты при ≈0 °С дают гидроперекиси [110]:

$$ROR' + H_2O_2 \longrightarrow ROOH + R'OH$$

$R—(C_6H_5)_3C$ или $(C_6H_5)_2CH$ $\qquad$ $R'—C_2H_5$ или $(C_6H_5)_2CH$

Пример синтеза гидроперекисей из сложных эфиров карбоновых кислот — получение 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтилгидроперекиси из кислого фталата 1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтила [110]:



Реакцию проводят с 90%-ной перекисью водорода, содержащей бикарбонат натрия, при комнатной температуре. Из кислого фталата 1-метил-1-фенилпропилового спирта в аналогичных условиях получена 1-метил-1-фенилпропилгидроперекись [110].

Из сульфонатов для алкилирования перекиси водорода широко применяют *н*-алкил- и *втор*-алкилметансульфонаты [112, 113]. Реакция идет по схеме:

$$CH_3SO_2OR + H_2O_2 \longrightarrow ROOH + CH_3SO_2OH$$

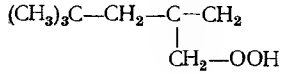
Алкилирование проводят в присутствии 50%-ного KOH при комнатной температуре; иногда в качестве растворителя используют метиловый спирт [112]. Таким путем получают первичные (выход 38—45%) и вторичные (выход 20—25%) гидроперекиси. Низкий выход вторичных гидроперекисей (для наиболее разветвленных соединений ≈10%) обусловлен побочными реакциями образования олефинов и щелочного гидролиза исходных сульфонатов. Аналогично получают высшие гидроперекиси (додецила, тетрадецила, гексадецила и октадецила) [114].

Первые члены гомологического ряда **алкилгидроперекисей** получены взаимодействием диалкилсульфатов с перекисью водорода

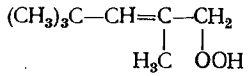
в присутствии едкого кали (40%-ный раствор) [115, 116]. Реакцию проводят при 0—5 °С; выход гидроперекисей мал из-за их разложения в условиях синтеза.

Описанные методы могут быть использованы для получения гидроперекисей олефинов [117—120], ацетиленовых углеводородов [6, 121, 122], циклоолефинов [123], арилолефинов [117].

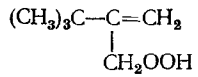
Алкенилгидроперекиси не были получены из соответствующих спиртов и перекиси водорода в кислой среде, по-видимому, из-за их нестабильности. В щелочной среде из аллилметансульфоната [118] получена аллилгидроперекись, а из соответствующих бромидов [119] такие алкенилгидроперекиси:



неопентилаллилгидроперекись



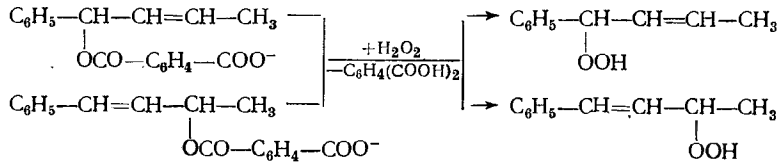
метил-*трет*-бутилаллилгидроперекись



трет-бутилаллилгидроперекись

Реакцию проводили при 25 °С в водном метаноле с 30%-ной перекисью водорода в присутствии 20%-ного едкого кали. Гидроперекиси выделяли в виде солей с выходом 35—65%.

Гидроперекиси арилолефинов получены алкилированием 90%-ной перекиси водорода кислыми эфирами фталевой кислоты [117]. Алкилирование сопровождается изомеризацией, например:



Кислый 3-метил-1-фенилаллилфталат и кислый 1-метил-3-фенилаллилфталат реагируют с перекисью водорода, образуя смесь 3-метил-1-фенилаллил- и 1-метил-3-фенилаллилгидроперекисей.

Гидроперекиси, содержащие двойную и тройную связи, получены взаимодействием винилацетиленовых спиртов с 40%-ной H_2O_2 в среде 93%-ной H_2SO_4 в интервале от —10 до —5 °С [6]. Выход гидроперекисей составлял до 98% при 95%-ном их содержании в оксидате.

Гидроперекиси могут быть получены присоединением перекиси водорода к олефинам [108, 110, 124, 125]:

$$CH_2{=}CR_2 + H_2O_2 \xrightarrow{H^+} CH_3{-}CR_2OOH$$

Обычно берут концентрированную перекись водорода (85—90%-ную) и концентрированную серную кислоту [110—124]. Выход гидроперекисей составляет 30% (гидроперекись *трет*-амила) или 40% (3-гидроперокси-3-метилгексан). Применение 50%-ной перекиси водорода и 72%-ной серной кислоты позволило получить из смеси изопентенов гидроперекись с выходом 73% [124]. Эта реакция может быть использована для синтеза замещенных гидроперекисей [126, 127].

Гидроперекиси могут быть получены также диазотированием при —10 °С *н*-алкиламинов в присутствии раствора перекиси водорода в диэтиловом эфире [128]. Из всех рассмотренных методов синтеза гидроперекисей алкилированием перекиси водорода в промышленности наиболее распространен метод с использованием третичных алкилсульфатов, получаемых из третичных спиртов и серной кислоты (обычно 70%-ной). Недостатки этого способа — высокое содержание перекисей алкилов и большой расход серной кислоты и перекиси водорода.

Механизм алкилирования перекиси водорода

Перекись водорода и пергидроксильный анион обладают более сильными нуклеофильными свойствами, чем вода. Например, гидролиз *п*-нитрофенилацетата перекисью водорода происходит в 120 раз быстрее [171], а гидролиз уксусного ангидрида в 35 раз быстрее [130], чем водой. В 10^4 раз быстрее протекает реакция пергидроксильного аниона по сравнению с гидроксильным при использовании бензонитрила [13]. Высокая реакционная способность пергидроксильного аниона объясняется возможностью участия в распределении электронной плотности обоих атомов О—О-группы [132].

В зависимости от природы алкильной группы и уходящего заместителя образование гидроперекиси может протекать по S_N1-, S_N2- или S_Ni-механизму. Синтез гидроперекисей на основе хлористых третичных алкилов и аралкилов, третичных спиртов и их эфиров в концентрированной серной или муравьиной кислоте можно объяснить, если исходить из S_N1-механизма, в соответствии с которым определяющей стадией является диссоциация исходного соединения на ионы [133]:

$$RX \underset{}{\overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons}} R^+ + X^-$$

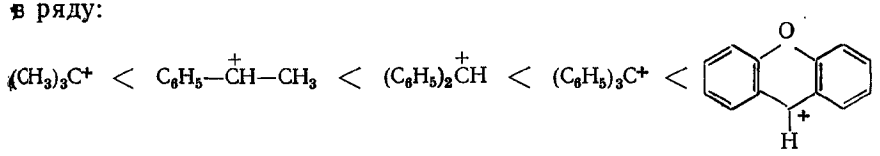
$$R^+ + H_2O_2 \xrightarrow{\text{быстро}} ROOH + H^+$$

Диссоциация, видимо, идет через стадию ионизации исходного соединения с образованием контактной и сольватноразделенной ионных пар:

$$RX \rightleftharpoons R^+\,X^- \rightleftharpoons R^+\|X^- \rightleftharpoons R^+ + X^-$$

В реакции с H_2O_2 могут участвовать не только свободные ионы, но и сольватноразделенные ионные пары [134].

Известно, что стабильность карбониевых ионов увеличивается в ряду:



В этом же ряду повышается реакционная способность *трет*-бутилового и метилфениловых спиртов и соответствующих хлорпроизводных [101, 124, 125]. Ксантгидрол алкилирует 30%-ную перекись водорода даже в отсутствие кислоты. При реакции *трет*-бутилового, 1-фенилэтилового, дифенилметилового, 1-метил-1-фенилэтилового, трифенилметилового и 1-метил-1-фенилпропилового спиртов, меченных изотопом ^{18}O, с перекисью водорода получена вода, содержащая этот изотоп [135]

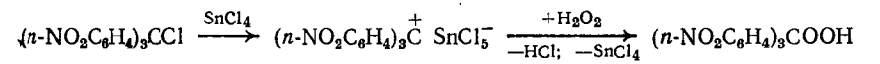
$$R^{18}OH + H_2O_2 \longrightarrow ROOH + H_2{}^{18}O$$

что доказывает ионизацию молекулы спирта по связи C—O.

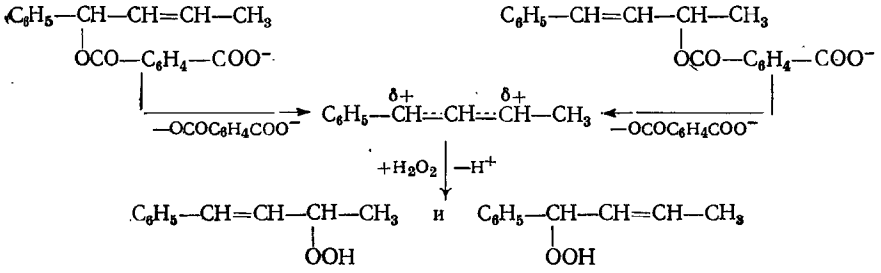
Повышение выхода гидроперекисей в случае применения хлоридов ртути или олова при реакции алкилгалогенидов и циклоалкилов с перекисью водорода [101, 104], по-видимому, связано с их ионизацией в результате комплексообразования: диссоциация и ионизация $(C_6H_5)_3CHal$ увеличиваются при комплексообразовании с кислотами Льюиса [136]. Влияние солей на эти процессы убывает в ряду [137]:

$$SbCl_5 \gg FeCl_3 \gg SnCl_4 \gg BiCl_3 > HgCl_2 > SbCl_3$$

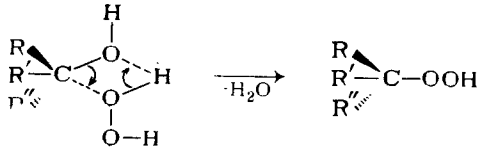
Например, мало реакционноспособный в обычных условиях *п*-нитротрифенилметилхлорид в присутствии $SnCl_4$ реагирует с 90%-ной перекисью водорода, образуя гидроперекись [138]:



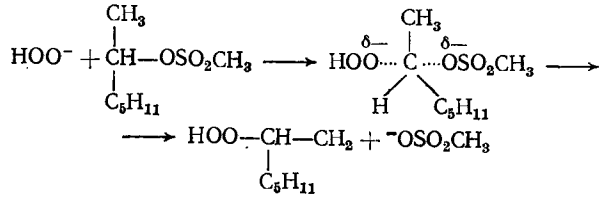
Выход гидроперекисей для алкилбромидов в ряде случаев понижается, по-видимому, из-за взаимодействия образующегося бромистого водорода с перекисью водорода и гидроперекисью. На участие сольватноразделенных ионных пар или карбониевых ионов в реакции кислых фталатов с 90%-ной перекисью водорода указывает получение смеси непредельных гидроперекисей [117]:



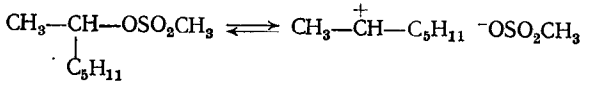
Доказательством S_N1-механизма в рассмотренных случаях являются результаты стереохимических исследований [110, 139, 140]. При взаимодействии оптически активных спиртов и их эфиров с перекисью водорода получается рацемический продукт с незначительным сохранением конфигурации. Последнее обстоятельство объясняется протеканием реакции частично по S_Ni-механизму, включающему образование циклического промежуточного соединения:



Реакция оптически активного 2-гептилметансульфоната с перекисью водорода идет с высокой степенью инверсии по механизму S_N2- [141]



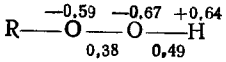
причем атака пергидроксильного аниона может происходить также и на контактную ионную пару, образующуюся в предравновесной стадии:



Новейшие достижения по механизму нуклеофильного замещения в алифатическом ряду обобщены в обзоре [134] и должны быть учтены при исследовании механизма образования гидроперекисей.

СВОЙСТВА ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

Химические свойства гидроперекисей обусловлены особенностью их электронного строения. Составленная по результатам квантовохимического расчета (использовался расширенный метод Хюккеля) электронная диаграмма молекулы гидроперекиси имеет вид [142]:



Заряд на атомах, порядок связей и заселенность O—O-связи незначительно меняются в зависимости от строения R, но введение

заместителя в R оказывает большее влияние [143, 144]. Нижняя вакантная молекулярная орбиталь (НВО) имеет разрыхляющий характер по отношению к О—О-связи (имеет узел в области между атомами О), в то время как верхняя занятая молекулярная орбиталь (ВЗО) имеет несвязывающий характер и близка по

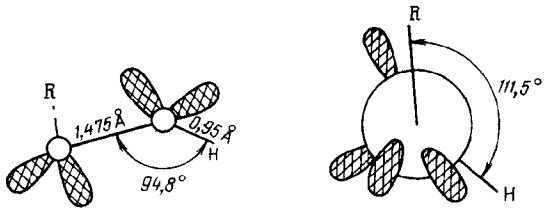


Рис. 5. Геометрия молекулы гидроперекиси ROOH.

характеру к кислородной атомной орбитали с неподеленной электронной парой.

Склонность гидроперекиси взаимодействовать по О—О-группе с нуклеофильными реагентами определяется энергетическим уровнем НВО молекулы гидроперекиси (чем он ниже, тем меньше энергия активации процесса) и может быть оценена с помощью индекса реакционной способности $N_{нф}$. Способность гидроперекиси реагировать с электрофильными реагентами зависит от энергетического уровня ВЗО (чем он выше, тем легче протекает реакция) и оценивается индексом реакционной способности $N_{эф}$. В табл. 1 приведены характеристики О—О-связи, энергии граничных молекулярных орбиталей и индексы реакционной способности гидроперекисей алкилов. Как видно из таблицы, $N_{нф}$ и $N_{эф}$ изменяются так же, как и σ^* — индукционная константа Тафта алкильных групп. Геометрию молекулы гидроперекиси ROOH можно представить из рис. 5 [146].

Энергия диссоциации молекулы гидроперекиси по связи О—О меньше, чем для перекиси водорода (200,5 кДж/моль), и состав-

Таблица 1. **Характеристики О—О-связи, энергия молекулярных орбиталей и индексы реакционной способности гидроперекисей алкилов ROOH**

R	M_{O-O}	p_{O-O}	$E_{ВЗО}$, эВ	$E_{НВО}$, эВ	$N_{нф}$	$N_{эф}$	σ^* [145]
H	0,369	0,359	—15,12	—9,12	—0,1550	0,3210	—
CH_3	0,361	0,346	—14,03	—9,10	—0,1547	0,1190	0,000
C_2H_5	0,358	0,345	—13,60	—9,10	—0,1533	0,0514	—0,100
C_4H_9-*н*	0,357	0,345	—12,97	—10,85	—0,1531	0,0359	—0,130
C_4H_9-*трет*	0,354	0,343	—12,72	—9,09	—0,1528	0,0173	—0,300

Таблица 2. **Частота колебаний связей в группе COOH, определенная по ИК-спектрам гидроперекисей [69, 70, 150, 151]**

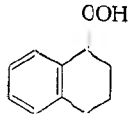
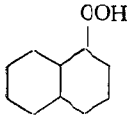
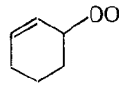
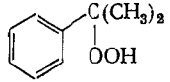
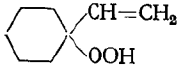
Гидроперекись	Частота, см$^{-1}$					
	С—О—О—Н (деф)	О—О (вал)	С—О (вал)	О—Н (деф)	О—Н (вал)	Литература
$(CH_3)_3COOH$	846	888	1194	1365	3520	[149]
$CH_3—(CH_2)_4—CH(OOH)—CH_3$	862	—	1135	1300	3450	[149]
	833	885	1150	1300	3380	[149]
	837	873	1155	1310	3400	[149]
	838	856	1160	1305	3450	[149]
	837	881	1155	1325	3450	[150]
$C_6H_5—C\equiv C—C(CH_3)(OOH)—CH_2—CH_3$	860	800	1275	1320	3440	[151]
	830	790	1270	—	3450	[69]

Таблица 3. **Термодинамические параметры образования водородной связи в гидроперекисях [152]**

Параметр	Гидроперекись		
	трет-бутила	*трет*-амила	изопропилбензола
$K_{дим}$ при 21 °С, млн$^{-1}$	19±2	18±2	15±2
$K_{посл.асс}$ при 21 °С, млн$^{-1}$	180±20	180±15	146±15
$-\Delta H_{дим}$, кДж/моль	27,6	27,1	32,1
$\Delta H_{посл.асс}$, кДж/моль	12,5	12,5	9,2
$\Delta S_{дим}$, Дж/(моль·К)	71,3	71,3	87,8
$-\Delta S_{посл.асс}$, Дж/(моль·К)	0	0	8,4

ляет для гидроперекисей метила и этила 181,6 кДж/моль и для гидроперекиси *трет*-бутила 184,1 кДж/моль [104]. Такое незначительное изменение энергии диссоциации согласуется с небольшим изменением заселенности О—О-связи p_O—p_O (0,343—0,346; см. табл. 1) у трех упомянутых гидроперекисей [144].

Химические свойства гидроперекисей во многом определяются полярностью связи О—Н, обусловливающей высокую подвижность атома водорода и диссоциацию молекулы ROOH на ионы в полярных средах.

Ниже приведены значения pK_a для ряда гидроперекисей, определенные при 20 °С в воде [147, 148] и указывающие на больший кислотный характер перекисей по сравнению со спиртами:

Перекись водорода	11,6
Гидроперекись	
метила	11,5
этила	11,8
изопропила	12,1
трет-бутила	12,8
метилизобутилэтила	12,8
кумила	12,6

Гидроперекиси при действии на них щелочей на холоду и амида калия в толуоле образуют стабильные соли [149], используемые в препаративной практике для выделения и очистки гидроперекисей.

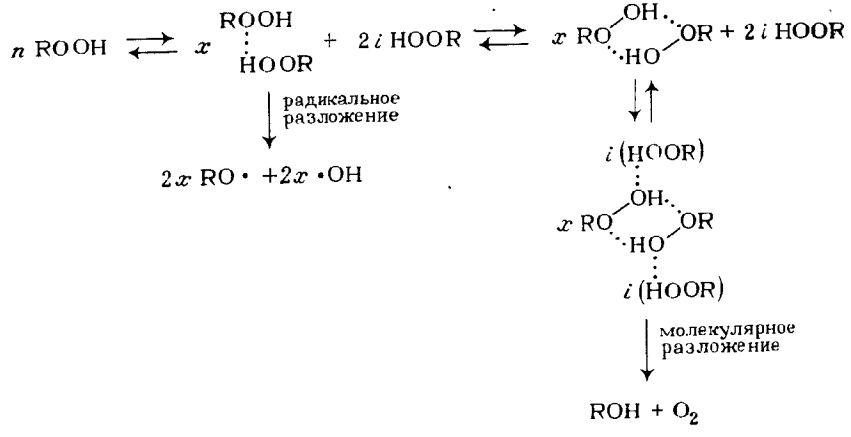
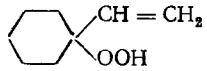
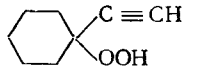


Схема ассоциации и разложения молекул гидроперекиси

Водородный атом гидроперекисной группы участвует в ассоциативном взаимодействии за счет водородной связи, что проявляется в ИК- и ПМР-спектрах гидроперекисей и влияет на их реакционную способность. В табл. 2 и 3 приведены частоты колебаний связей в группе СООН, определенные по ИК-спектрам гидроперекисей, и термодинамические параметры образования водородной связи. Самоассоциация молекул гидроперекиси происходит путем образования циклических димеров и последующей линейной ассоциации димера с исходными молекулами гидроперекиси [153]. Как видно из схемы на стр. 32, характер ассоциативного взаимодействия сказывается на механизме разложения гидроперекиси.

В спектрах ПМР сигнал от протона НОО-группы находится в области слабого поля и близок к положению протона НООС-группы в алифатических кислотах [154]. За счет сильного ассоциативного взаимодействия сигнал протона НОО-группы уширен [151, 155]. Положение сигнала протона НОО-группы меняется от 8,10 до 9,14 млн$^{-1}$ в зависимости от строения гидроперекиси:

Гидроперекись	δ_{HOO}, млн$^{-1}$
$(CH_3)_2C=CH-CH(OOH)-CH_3$	8,10 [155]
$(CH_3)_2C(OOH)-CH=CH-CH_3$	8,10 [155]
	9,14 [70]
	8,56 [70]
$C_6H_5-C\equiv C-C(OOH)(CH_3)-CH_2-CH_3$	8,60 [69]

Метод ПМР позволяет идентифицировать гидроперекиси (рис. 6) и оценить прочность водородной связи в ассоциатах [70, 71]. Так,

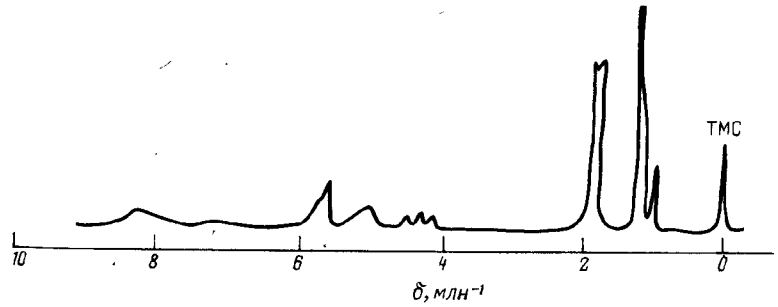


Рис. 6. ПМР-спектр смеси гидроперекисей 2-метилпентена-2 в растворе четыреххлористого углерода.

по зависимости химического сдвига протона НОО-группы в гидроперекисях циклогексила и циклооктила от их концентрации в четыреххлористом углероде при 15 °С (рис. 7) был определен вид ассоциатов и сделан вывод о существовании двух типов конформаций, объясняющих свойства гидроперекисей [71].

Протонодонорная способность гидроперекисей проявляется в их взаимодействии с различными органическими соединениями, способными акцептировать протон; при этом за счет водородных связей образуются комплексы-ассоциаты. Гидроперекись кумила по протонодонорной способности занимает промежуточное положение между спиртами и фенолами [156]. Гидроперекиси образуют

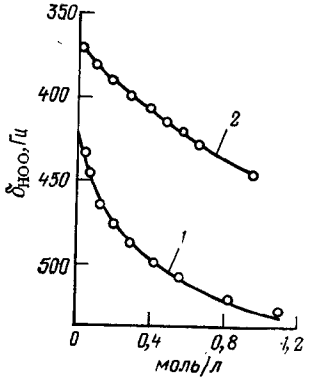


Рис. 7. Зависимость химического сдвига протона НОО-группы в молекулах гидроперекисей циклогексила (*1*) и циклооктила (*2*) от их концентрации в четыреххлористом углероде при 15 °С.

комплексы с ароматическими углеводородами, спиртами [152] и фенолами [157], с простыми эфирами и кетонами [158], с нитросоединениями [156] и аминами [158—160], с сульфоксидами [161].

Если комплекс имеет меньшую энергию водородной связи, чем в случае самоассоциации молекул гидроперекиси, он способствует термической стабильности гидроперекисей. Так, существованием комплекса ароматический углеводород+гидроперекись ($-\Delta E = 3{,}35 \div 8{,}16$ кДж/моль) [152] объясняется бо́льшая термическая стабильность жирноароматических гидроперекисей по сравнению с алифатическими гидроперекисями, растворенными в инертном растворителе. Наоборот, если энтальпия водородной связи в комплексе гидроперекись+замещенное соединение увеличивается, энергия активации разложения гидроперекиси уменьшается. Например, теплота образования комплекса гидроперекиси *трет*-бутила с пиридином составляет 34,7±4,18 кДж/моль и энергия активации разложения его в хлорбензоле понижается до 87,9±±4,18 кДж/моль [159] по сравнению с энергией разложения гидроперекиси (138,0 кДж/моль) в отсутствие пиридина [162]. Это свойство используется для ускорения радикальных реакций, инициируемых гидроперекисями.

На основании изложенных особенностей химического строения гидроперекисей вполне очевидна их склонность вступать в реакции с участием О—О- и О—Н-связей (протекают также реакции с участием R—О-связи). Реакции гидроперекисей можно классифицировать на 1) реакции, протекающие с сохранением О—О-связи (они идут с участием О—Н-связи), и 2) реакции с разрывом О—О-связи.

К реакциям с сохранением О—О-связи следует отнести нуклеофильное замещение, происходящее при взаимодействии гидроперекисей с алкил-, циклоалкил- и аралкилгалогенидами [163—167], со спиртами [168—176] и простыми эфирами [175, 177—182], приводящие к образованию перекисей:

$$RX + R'OOH \xrightarrow[-HX]{} ROOR'$$

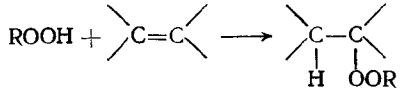
X = Cl, Br, OH, OR″, CH_3SO_2O, $HOSO_2O$ или R″COO

К этим реакциям относится также взаимодействие гидроперекисей с кислотами [183], с галогенангидридами и ангидридами кислот [6, 30, 108, 182, 184—191], приводящее к перэфирам:

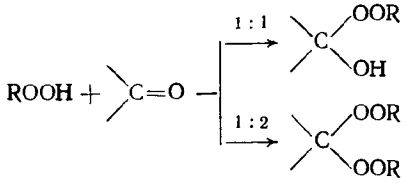
$$RCOX + R'OOH \xrightarrow[-HX]{} RCOOOR'$$

X = OH, Cl или $RCOO^-$

С сохранением О—О-связи гидроперекиси вступают в реакции присоединения по двойной углерод-углеродной связи, образуя перекиси [192—196]



по двойной углерод-кислородной связи альдегидов и кетонов, давая моноперацетали и диперацетали и диперкетали [177, 197—204]



а также по изоцианатной группе, что приводит к перэфирам карбаминовых кислот [205—209]:

$$RN{=}C{=}O + R'OOH \xrightarrow{\text{катализатор}} RNH{-}COOR'$$

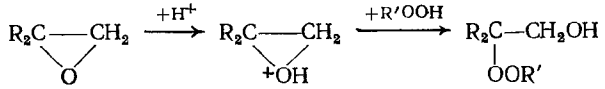
Все указанные реакции подробно рассмотрены далее, в соответствующих разделах по синтезу перекисей, перэфиров, гидроксилсодержащих перекисных соединений и диперекисных соединений.

Реакции гидроперекисей, протекающие с сохранением О—О-связи, наблюдаются с окисями олефинов [210—212], этиленимином [213] и сультонами [214]. При высоком pH среды анион ROO^-, образующийся из гидроперекиси, непосредственно атакует атом углерода α-окисного цикла [210], причем нуклеофильной атаке подвергается менее замещенный атом углерода:

$$ROO^- + H_2C\!-\!CR'_2 \longrightarrow ROO{-}CH_2{-}CR'_2O^- \xrightarrow[-HO^-]{+H_2O} ROOCH_2{-}CR'_2OH$$

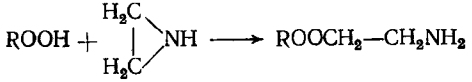
Так, в присутствии водного раствора щелочи из *трет*-бутилгидропероксиды и окисей пропилена и изобутилена получают соответственно вторичный и третичный β-замещенные спирты [210].

Высокая нуклеофильность аниона ROO^- обусловлена «α-эффектом», возникающим из-за наличия неподеленной пары электронов у атома О, соседнего с нуклеофильным центром [215, 216]. Аномально высокие нуклеофильные свойства подобных анионов Ингольд объясняет тем [133], что электроны, обладающие наивысшей энергией, располагаются в этих анионах на разрыхляющих орбиталях, а потому весьма склонны к переходу на вакантные орбитали электрофильного реагента. В условиях кислотного катализа оксониевое соединение, образующееся на первой стадии, реагирует далее с гидропероксидом:

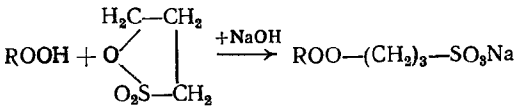


Этот процесс идет с меньшей скоростью и приводит преимущественно к первичным β-оксипероксидам. Например, из окиси изобутилена и гидропероксида *трет*-бутила в присутствии серной кислоты так был получен 2-метил-2-*трет*-бутилпероксипропанол-1 [211].

Аналогичным образом, по-видимому, идет присоединение гидропероксидов к этиленимину с образованием аминопероксидов (являющихся эффективными инициаторами полимеризации) [213]:

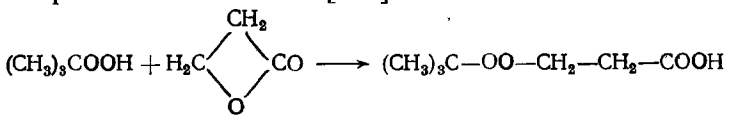


Взаимодействие гидропероксидов с сультонами также протекает с раскрытием цикла (процесс ведут в щелочной среде в интервале от 30 до 80 °С) [214]:



Образующуюся соль пероксисульфокислоты можно применять в качестве растворимого инициатора полимеризации в водных средах.

Гидропероксиды реагируют с β-лактонами, образуя алкилпероксипропионовые кислоты [214]:



Благодаря высокой подвижности протона в молекулах гидропероксидов идет их конденсация с альдегидами и аминами [217]:

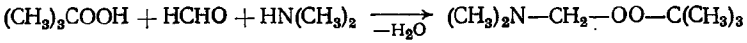


Таблица 4. **Константа равновесия димеризации гидропероксиды *трет*-бутила**

Температура, °С	Вязкость растворителя, мПа·с	$K_{дим} \cdot 10^5$, л/моль	Температура, °С	Вязкость растворителя, мПа·с	$K_{дим} \cdot 10^5$, л/моль	Температура, °С	Вязкость растворителя, мПа·с	$K_{дим} \cdot 10^5$, л/моль
Растворитель — *н*-октан			Растворитель — *н*-додекан			Растворитель — *н*-гексадекан		
26	0,51	1,31	26	1,35	4,50	26	3,05	6,70
50	0,40	0,45	50	0,92	2,50	50	1,85	3,25
80	0,30	0,11	80	0,63	1,50	80	1,16	2,50

Метилирование гидропероксидов диазометаном приводит к метилалкилпероксидам [179].

К реакциям гидропероксидов, протекающим с разрывом О—О-связи, относятся термическое разложение, реакции с электрофильными, нуклеофильными и радикальными реагентами, окислительно-восстановительные превращения.

Термическое разложение гидропероксидов протекает по-разному в зависимости от характера самоассоциации (см. схему на стр. 32) и ассоциации с молекулами растворителя. Причем, поскольку на константу равновесия димеризации $K_{дим}$ влияет вязкость среды (табл. 4), скорость термического разложения гидропероксидов тоже существенно зависит от вязкости среды (табл. 5) [218].

В *н*-октане гидропероксид амила разлагается с отчетливо выраженным самоускорением. В *н*-гексадекане — растворителе с большей вязкостью — медленный период разложения сокращается и становится практически незаметным. Ускорение разложения с увеличением вязкости среды объясняют также [218] увеличением локального концентрирования продуктов разложения (в частности, альдегидов) вблизи еще неразложившихся молекул гидропероксиды и образованием лабильных оксипероксидов.

Таблица 5. **Константа скорости термического разложения гидропероксидов алкилов при 120 °С**

Среда — раствор полистирола в хлорбензоле разной вязкости

Гидропероксид	Константа скорости $k \cdot 10^5$ ($с^{-1}$) при разной концентрации полистирола в хлорбензоле		Гидропероксид	Константа скорости $k \cdot 10^5$ ($с^{-1}$) при разной концентрации полистирола в хлорбензоле	
	0 (0,34 мПа·с)*	0,03 моль/л (1,19 мПа·с)*		0 (0,34 мПа·с)*	0,03 моль/л (1,19 мПа·с)*
н-Бутила . . .	1,05	5,35	*трет*-Бутила .	1,22	4,75
н-Амила . . .	0,42	2,21	*трет*-Амила . .	1,02	4,15
н-Гексила . .	0,36	1,76	*трет*-Гексила .	0,89	3,20

* В скобках указана вязкость хлорбензола.

Сложное влияние органического растворителя на термическое разложение гидроперекиси отражается на энергии активации этого процесса. Например, разложение гидроперекиси *трет*-бутила в хлорбензоле в интервале 100—126 °С идет с энергией активации, равной 138 кДж/моль, а в бензоле (при 154—174 °С) — с энергией активации, равной 171 кДж/моль [162].

С увеличением концентрации гидроперекиси ее разложение ускоряется как за счет увеличения вклада реакций бимолекулярного разложения [5], так и благодаря индуцированному разложению [219, 220]. За счет цепной реакции

$$RO\cdot\ (\text{или } HO\cdot) + ROOH \longrightarrow ROH\ (\text{или } H_2O) + ROO\cdot$$

$$ROO\cdot \longrightarrow RO\cdot + 0{,}5O_2$$

может разлагаться значительная часть гидроперекиси [221].

Скорость разложения зависит от величины радикала, связанного с гидроперекисной группой, и от его строения (см. табл. 5): с увеличением размеров радикала и при переходе от первичных радикалов к третичным процесс существенно замедляется. В ряду амилгидроперекисей в хлорбензоле быстрее разлагаются вторичные производные, затем — первичные и значительно медленнее — третичные [222, с. 312]. При этом первичная амилгидроперекись разлагается на валериановую кислоту и водород.

Главными продуктами термического разложения 2-гидропероксипентана в хлорбензоле являются вода, кетон и спирт с тем же углеродным скелетом, что и у исходной перекиси [6, с. 147]. Кроме того, обнаружены значительные количества карбоновых кислот, причем преобладают уксусная и муравьиная кислоты. Многообразие продуктов объясняется гомолизом гидроперекиси по О—О-связи с образованием алкоксильного и гидроксильного радикалов и их дальнейшими превращениями.

Гомолиз гидроперекисей возможен и в условиях кислотного катализа, например в среде ацетонитрила под действием хлорной кислоты [223, с. 26]. При разложении гидроперекиси *трет*-бутила в этих условиях основным продуктом является *трет*-бутилперекись, а в небольших количествах образуются метиловый спирт и ацетон. Доля радикального разложения в указанных условиях невелика ($\approx 1\%$).

Основным направлением превращения вторичных и третичных гидроперекисей в среде сильных минеральных кислот является образование кетонов и спиртов (или фенолов). Из гидроперекиси *трет*-бутила в 96%-ной серной кислоте образуются почти с теоретическим выходом ацетон и метиловый спирт (превращающийся далее в метилсульфат) [224]:

$$(CH_3)_3COOH \xrightarrow{H^+} CH_3{-}CO{-}CH_3 + CH_3OH$$

Из 2-пентилгидроперекиси образуются пентанон-2 и изопропиловый спирт (дает изопропилсульфат в 98%-ной H_2SO_4) [224]:

$$C_3H_7{-}\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \xrightarrow{H^+} C_3H_7{-}CO{-}CH_3 + (CH_3)_2CHOH$$

Гидроперекись кумила под действием сильных минеральных кислот разлагается на фенол и ацетон:

$$C_6H_5{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}OOH \xrightarrow{H^+} C_6H_5OH + CH_3{-}CO{-}CH_3$$

Эта реакция имеет важное промышленное значение и достаточно хорошо изучена [222, с. 226].

Превращение гидроперекисей в среде сильных минеральных кислот включает стадию перегруппировки с миграцией алкильных или арильных групп. В случае гидроперекиси кумила реакция, по-видимому, протекает через следующие стадии [225]:

$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}{-}OOH + HA \overset{1}{\rightleftharpoons} (CH_3)_2\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}{-}OO{-}H_2A \xrightarrow{2}$$

$$\longrightarrow \left[\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ C \\ \delta+ \quad \delta- \\ C_6H_5 \quad OH_2A \\ O \end{array}\right] \xrightarrow[-HA]{3} C_6H_5O{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}OH \xrightarrow{4} C_6H_5OH + CH_3{-}CO{-}CH_3$$

Видно, что в результате протонизации гидроперекиси кислотой HA происходят перегруппировка молекулы перекиси и разложение образующегося полукеталя на фенол и ацетон. Определяющей является стадия 2, протекающая через образование полярного циклического переходного состояния. Одним из подтверждений предложенного механизма является превосходная корреляция логарифма констант скорости перегруппировки и σ^+-констант для *п*-замещенных гидроперекиси кумила в уксусной кислоте ($\rho = 3{,}82$) и в диоксане ($\rho = -3{,}4$), указывающая на прямое полярное сопряжение заместителя с электронодефицитным перекисным кислородом в циклическом переходном состоянии.

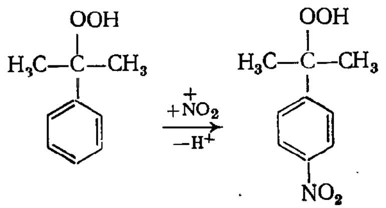
Перегруппировка гидроперекисей $C_6H_5C(X)(CH_3)OOH$, где $X = CH_3$, C_2H_5, $(CH_3)_2CH$ или $(CH_3)_3C$, подчиняется кинетическому уравнению первого порядка до глубины превращения 80—90%.

Увеличение числа фенильных групп в молекуле гидроперекиси существенно влияет на ее реакционную способность в среде сильных кислот. Так, гидроперекись *трет*-бутила практически не чувствительна к действию серной кислоты в диоксане, а для гидроперекисей кумила, 1,1-дифенилэтила и трифенилметила перегруп-

пировка идет с высокой скоростью. Стерические препятствия миграции фенильной группы, обусловленные ростом числа фенильных групп, уменьшают скорость перегруппировки.

Скорость разложения гидроперекисей в среде сильных кислот изменяется в ряду: декалилгидроперекись < α-тетралилгидроперекись < кумилгидроперекись, что определяется склонностью иона $ROOH_2^+$ к перегруппировке [225].

При действии концентрированной азотной кислоты на гидроперекись кумила [227] наблюдалось кислотнокаталитическое разложение гидроперекиси (гидроперекись : кислота = 1 : 1, среда — хлороформ, температура —10 °C) с образованием *о*-нитро-(36%) *n*-нитро-(61,3%), 2,4-динитро-(1,1%) и 2,4,6-тринитрофенолов (1,6%). При действии большого избытка (перекись : кислота = 1 : 8) 96%-ной HNO_3, предварительно освобожденной от окислов азота, на гидроперекись кумила в хлороформе при —10 °C идет электрофильное замещение в ароматическом ядре с образованием *n*-нитрокумилгидроперекиси (выход 32,5%) [228, с. 554, 569]:



Если в азотной кислоте имеются окислы азота, при реакции гидроперекиси с N_2O_4 в четыреххлористом углероде наряду с нитрофенолами образуются α-метилстирол и ацетофенон [226].

Кислотнокаталитическое разложение гидроперекисей проводят в присутствии гетерогенных катализаторов; наиболее эффективными для разложения гидроперекиси кумила являются макропористые катиониты [229, 230], особенно КУ-23.

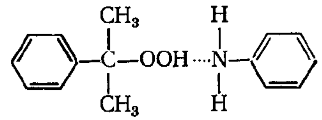
Кислоты Льюиса (BF_3, $AlCl_3$, $FeCl_3$) также катализируют разложение гидроперекисей [231].

Нуклеофильные реагенты (амины, фосфины, фосфиты, сульфиды и др.) реагируют с гидроперекисями с разрывом O—O-связи.

Реакции гидроперекисей с аминами описываются кинетическим уравнением второго порядка и идут с небольшой энергией активации, понижающейся при переходе от вторичных аминов к третичным. Например, для реакции гидроперекиси кумила с диэтиламином $E_{акт}$ составляет 71 кДж/моль [232], а для триэтиламина она равна 61,5 кДж/моль [233].

Очевидно, что гидроперекись на первой стадии претерпевает ассоциативное взаимодействие с амином, когда образуются моле-

кулярные комплексы. Был выделен [222, с. 312] комплекс гидроперекиси кумила с анилином такой структуры (т. пл. 28 °C)



а в работе [159] была изучена кинетика образования и разложения комплекса гидроперекиси *трет*-бутила с пиридином.

Дальнейшие превращения комплексов можно представить в виде переноса электрона с амина на гидроперекись и образования катион-радикальной пары. В кислотной и полярной средах происходит стабилизация катион-радикалов. Стадия одноэлектронного окисления аминов подтверждается ЭПР-спектрами катион-радикалов диметиланилина и других аминов [234].

Реакции гидроперекисей с фосфинами и фосфитами протекают быстро и при низких температурах [235]. При этом предполагается атака на кислородный атом, соседний с алкильной группой [236]:

$$(C_2H_5O)_3P + трет\text{-}C_4H_9OOH \longrightarrow (C_2H_5O)_3\overset{+}{P}O{-}C_4H_9\text{-}трет\ HO^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (C_2H_5O)_3PO + трет\text{-}C_4H_9OH$$

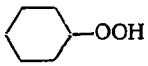
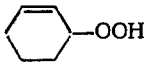
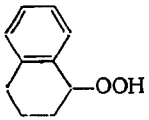
При восстановлении гидроперекисей фосфинами в растворе $C_2H_5OH + {}^{18}H_2O$ не наблюдалось изотопного обмена, а оптическая активность в спирте, образующемся из гидроперекиси, сохранялась. Поэтому был сделан вывод о более вероятном образовании пары $[\overset{\delta+}{R_3P}OH, {}^-OR]$, превращающейся далее в фосфиноксид и спирт [237, 238]. Бóльшая реакционная способность гидроперекисей объясняется участием в этой реакции протона HOO-группы, когда атаке подвергается атом кислорода, удаленный от алкила:

$$R_3P + R'OOH \longrightarrow R_3\overset{+}{P}(H){-}O\cdots\overset{-}{O}R' \longrightarrow R_3PO + R'OH$$

При взаимодействии гидроперекиси *трет*-бутила с триэтил- и трипропилфосфитом наблюдалось свечение, и это позволило предположить радикальный путь превращения гидроперекиси [234].

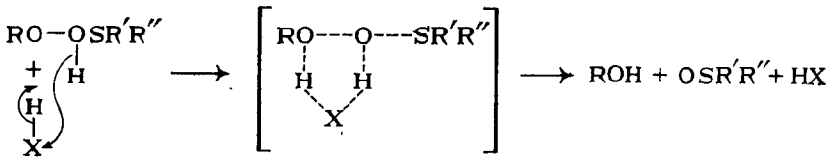
Сульфиды также восстанавливают гидроперекиси до спиртов. Установлено [239], что скорость реакции, например, метилциклогексилсульфида с гидроперекисью *трет*-бутила в бензоле при 50 °C подчиняется кинетическому уравнению второго порядка по гидроперекиси, а в смеси бензол+уксусная кислота (или бензол+спирт) гидроперекись расходуется по уравнению первого

Таблица 6. **Значения $E^0_{1/2}$ и кинетические параметры взаимодействия метилциклогексилсульфида с гидроперекисями при 50 °С в метиловом спирте [234]**

Гидроперекись	$E^0_{1/2}$	$k \cdot 10^4$, л/(моль·с)	$E_{акт}$, кДж/моль	$k_0 \cdot 10^5$, л/(моль·с)
$(CH_3)_3COOH$	—0,96	2,2	59,0	7,6
	—0,80	10,8	—	—
	—0,77	16,5	52,6	3,1
	—0,73	18,4	—	—

Примечание. $E^0_{1/2}$ определяли в среде $CH_3OH+C_6H_6$.

порядка, что объясиено молекуляриым, а не радикальиым механизмом реакции:



X– CH_3COO, ROO или RO

Однако иниципирование полимеризации метилметакрилата системой гидроперекись+сульфид [240] и образование катион-радикалов при взаимодействии гидроперекисей с сульфидами [241] нельзя объясиить указаииым молекулярным механизмом. Наиболее вероятно предположеиие о радикальном характере взаимодействия гидроперекисей с сульфидами, протекающего после переноса электроиа [234]. Корреляция (табл. 6) констант скоростей даиной реакции с потеициалами полуволи восстаиовлеиия $E^0_{1/2}$ (предполагается, что это — мера сродства гидроперекиси к электрону) указывает, что лимитирующей является стадия переноса электрона.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

Получение гидроперекисей окислением углеводородов

Технология получения гидроперекиси кумила окислеиием кумола кислородом подробно рассмотрена Кружаловым и Голованенко [242, с. 106—120]. Отмечено два метода окислеиия: 1) окисление в водно-щелочиой эмульсии при 90 °С и pH среды 8,5÷10,5 и 2) окисление в жидкой гомогеииой фазе, которое обычно проводят в иесколько ступеией (рис. 8), последовательио понижая температуру от 120 до 110 °С с иакоплеиием гидроперекиси кумила до содержания 27%. Гидроперекись выделяют методом щелочной экстракции или отгоняют от иее кумол в вакууме (в последние

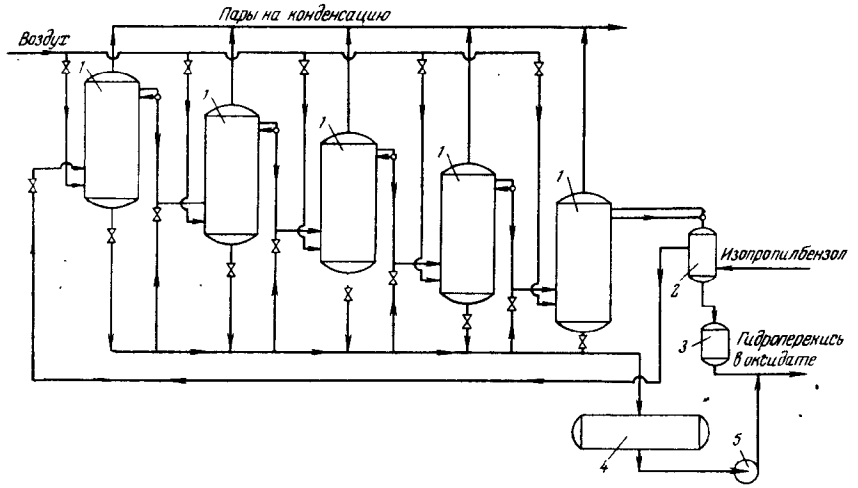


Рис. 8. Схема установки каскадного типа для жидкофазного окисления кумола в гидроперекись кумила:
1 — реакторы; *2* — теплообменник; *3* — промежуточная емкость; *4* — сборник реакционной массы; *5* — насос.

годы получил преимущественное развитие второй метод). Жидкофазное окисление кумола проводят с применением катализаторов или без иих.

Окисление кумола без катализаторов проводят в две стадии [243]. На первой стадии воздух или смесь кислорода с азотом пропускают через углеводород при 130—150 °С в течение 1—3 ч. На второй стадии температуру снижают до 105—125 °С и продолжают процесс в течение 2—4 ч до 24,7% гидроперекиси кумила в реакционной массе. Затем кумол отгоняют в вакууме, а гидроперекись растворяют в иизкокипящих углеводородах. Раствор отделяют от иерастворимых веществ, удаляют растворитель и выделяют гидроперекись кумила. Селективность превращения кумола в гидроперекись 82,2%.

Селективиость окисления кумола зиачительно повышается, если проводить окисление при более иизкой температуре и многоступенчато. Например, свежий и очищенный от кислот кумол (99,8%-иый) окисляют воздухом при иепрерывиом режиме в каскаде из 4—5 реакторов идеального смешения, в которых температура последовательио понижается с 110—115 до 80—90 °С. Концентрация гидроперекиси растет от 8—15 до 30—40% (масс.) при

среднем времени пребывания в одном реакторе 3—5 ч. Суммарный выход гидроперекиси 95% [244].

Окисление кумола в присутствии катализаторов (металлы переменной валентности) позволяет значительно интенсифицировать процесс. В качестве катализаторов рекомендуются хлориды или бромиды одновалентной меди [245].

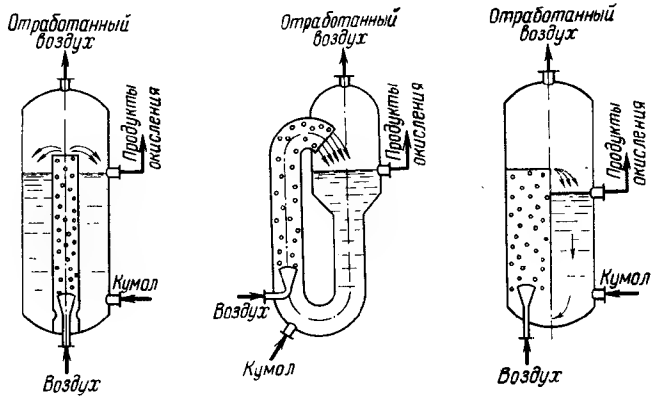


Рис. 9. Реакторы окисления типа «эрлифт».

Окисление кумола проводят, например, в присутствии комплексного катализатора, содержащего кобальт и позволяющего получать гидроперекись с селективностью 96%. Повысить скорость и селективность процесса удается, если в качестве катализатора использовать комплексное соединение кальция общей формулы

$$C_{20}H_{60}N_{10}Cl_{12}(CO)Ca_2$$

и вести процесс в присутствии каталитических количеств воды — от $3\cdot10^{-2}$ до $6\cdot10^{-2}$ моль/л. Катализатор применяют в количестве $10^{-4}\div10^{-5}$ моль на 1 л углеводорода. Температура окисления 110—120 °С. При времени реакции 3 ч содержание гидроперекиси составляет 38,5%, а селективность процесса достигает 99,9% [246].

Рекомендуют использовать комплексные соединения на основе полимерных соединений

$$[-NH-N=C(NH_2)-C(NH_2)=N-NH-CO-A-CO-]_n$$

А—алкилен или арилен

и металлов переменной валентности (Co, Cu, Ni, Ge, Pb, Ca) Окисление проводят при 80—120 °С. Активность катализатора в зависимости от металла меняется так: Cu > Co > Ni ≫ ≫ Ge≈ Ca ≈ Pb [247].

Введение в реакционную смесь алифатического спирта также способствует окислению кумола [248]. С высокой селективностью

(99,9%) окисляют кумол в присутствии гетерогенных катализаторов [249].

Гетерогенные процессы окисления кумола, протекающие в водно-щелочной эмульсии, проводят в аппаратах с мешалками или в реакторах типа «эрлифт» (рис. 9).

Ступенчатое окисление кумола ведут в секционной колонне (рис. 10), имеющей (по аналогии с тарельчатой колонной) отверстия и переливные стаканы на каждой тарелке. Окислению благоприятствует параллельность потоков воздуха и кумола. При этом муравьиная кислота, формальдегид и другие продукты разложения гидроперекиси удаляются с отходящими газами. Отработанный воздух с последних ступеней не попадает на первые, поскольку на каждую ступень подают свежий воздух [242].

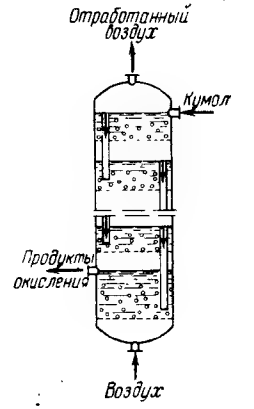


Рис. 10. Реактор окисления колонного типа.

Примером нового промышленного процесса окисления углеводородов является **халкон-процесс** [250], в котором получение гидроперекиси является промежуточной стадией, так как гидроперекись далее используют для эпоксидирования олефинов. Известны следующие варианты халкон-процесса:

Окисляемый углеводород	Получаемая гидроперекись	Олефин	Эпоксид	Сопутствующие продукты
1. Изобутан	*трет*-Бутила	Пропилен	Окись пропилена	*трет*-Бутиловый спирт или изобутилен
2. Изобутан	*трет*-Бутила	Хлористый аллил	Эпихлоргидрин	То же
3. Этилбензол	Этилбензола	Пропилен	Окись пропилена	Метилфенилкарбинол или стирол
4. Кумол	Кумила	То же	То же	2-Фенилпропанол-2

Промышленное применение имеют варианты 1 и 3. По этому методу в настоящее время получают ≈30% мировой продукции окиси пропилена. Недостаток метода — относительно большое количество побочного продукта: на 1 т окиси пропилена приходится 2,5 т стирола или 1,8 т *трет*-бутилового спирта. На рис. 11 приведена схема халкон-процесса для получения окиси пропилена из изобутана.

Окисление изобутана проводят в жидкой фазе по методу фирмы Shell без катализатора в присутствии *трет*-бутилового спирта. Выход гидроперекиси *трет*-бутила при 25%-ном превращении изобутана составляет 60%. Оксидат подвергают двухстадийной перегонке, отделяя *трет*-бутиловый спирт и непрореагировавший изобутан. Изобутан возвращают на окисление, а *трет*-

бутиловый спирт частично идет как товарный продукт. Его дегидратируют в изобутилен, который гидрируют в изобутан и подвергают окислению.

Эпоксидирование пропилена проводят в среде *трет*-бутилового спирта в жидкой фазе в присутствии катализа-

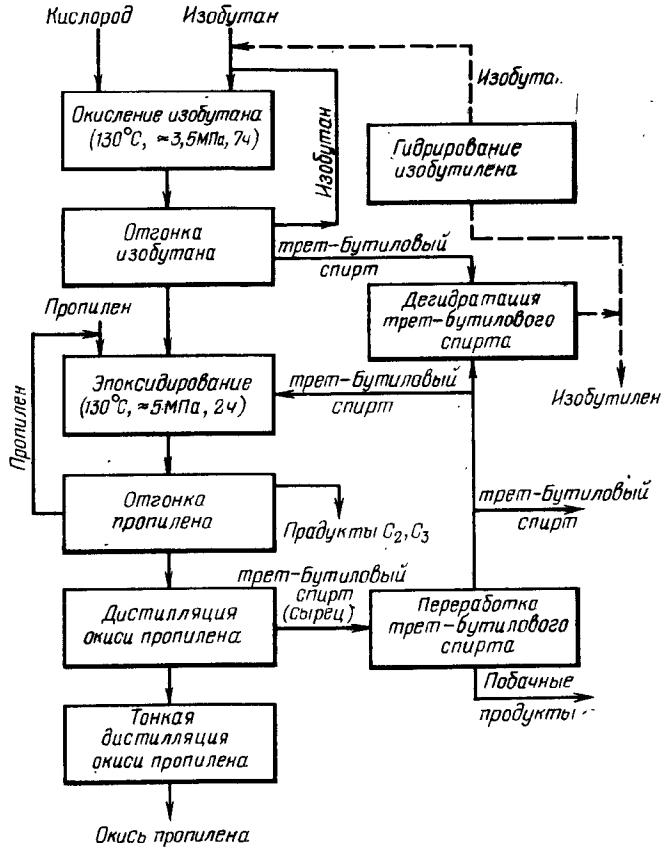


Рис. 11. Схема халкон-процесса для получения окиси пропилена из изобутана.

тора — нафтената молибдена. Применяют 10—15-кратный избыток пропилена (в расчете на гидроперекись) и проводят реакцию в двух реакторах. В первый аппарат подают пропилен, гидроперекись *трет*-бутила и 0,1%-ный раствор катализатора в *трет*-бутиловом спирте. Реакционная смесь поступает в колонну для фракционирования. Из верхней части колонны выводят избыточный пропилен, окись пропилена (ее подают на дистилляцию) и основное количество *трет*-бутилового спирта. Пропилен частично возвращают в первый реактор, а остальное подают на эпоксидирование

во второй реактор. Из нижней части фракционной колонны выводят смесь непрореагировавшей гидроперекиси, *трет*-бутилового спирта, кислот, эфиров, гликолей и катализатора. Эту смесь разделяют на два потока и направляют в первый или во второй реактор.

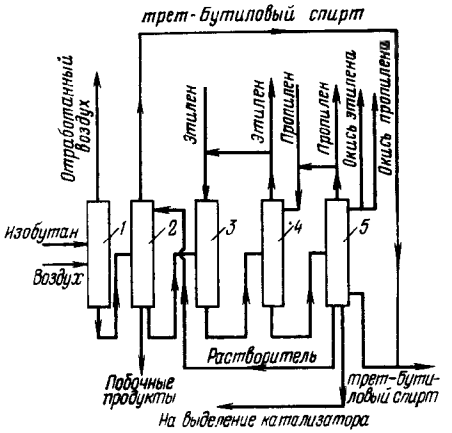


Рис. 12. Принципиальная схема совместного получения окисей этилена и пропилена:

1 — реактор окисления изобутана; *2* — колонна выделения гидроперекиси *трет*-бутила; *3* — реактор эпоксидирования этилена; *4* — реактор эпоксидирования пропилена; *5* — колонна выделения α-окисей.

Реакционную смесь из второго реактора вновь подают на разделение. Из головной фракции выделяют пропилен, окись пропилена и *трет*-бутиловый спирт. С низа фракционной колонны выводят фракцию, разделяемую затем на побочные продукты и катализатор. Катализатор возвращают на стадию окисления.

Разновидностью халкон-процесса является метод, позволяющий совместно получать окись этилена, окись пропилена и *трет*-бутиловый спирт [251]. Процесс включает две стадии (рис. 12). На первой стадии, окисляя изобутан кислородом воздуха, получают гидроперекись *трет*-бутила; при этом образуется также *трет*-бутиловый спирт. Окисление проводят в жидкой фазе при 4—5 МПа и 145—150 °С. Полученную гидроперекись выделяют в виде 60—70%-ного раствора в толуоле и передают на эпоксидирование. В интервале 130—150 °С при ≈5 МПа окисление идет с достаточно высокой скоростью (табл. 7). Выход целевых продуктов 90—93% (мольн.) в расчете на израсходованный изобутан; степень конверсии изобутана за проход 15—20%.

Вторая стадия — эпоксидирование этилена и пропилена. Совместное получение α-окисей можно проводить на одной установке ступенчато (см. рис. 12). Сначала эпоксидируют этилен до заданной глубины превращения гидроперекиси *трет*-бутила, а затем остаточной гидроперекисью эпоксидируют пропилен. Замену одного олефина другим в процессе эпоксидирования проводят непрерывно в ректификационной колонне; оттуда в виде дистиллята отводят непрореагировавший этилен. Гидроперекись «исчерпывается» при

Таблица 7. **Окисление изобутана кислородом воздуха [251]**

Условия реакции: ≈5 МПа; начальная концентрация гидроперекиси *трет*-бутила 2,5% (масс.), а *трет*-бутилового спирта 5% (масс.); скорость подачи воздуха 6—7 л на 1 моль изобутана в час

Продолжительность окисления, ч	Степень конверсии изобутана, %	Выход, % (мольн.) в расчете на прореагировавший изобутан		
		гидроперекись *трет*-бутила	*трет*-бутиловый спирт	другие кислородсодержащие продукты
Температура 130 °С				
2	2,5	95,7	3,5	2,8
4	4,8	86,9	11,9	1,2
Температура 140 °С				
2	6,2	74,2	20,8	5,0
3	10,3	70,4	25,5	4,1
4	15,8	58,7	37,5	3,8
Температура 150 °С				
2	14,9	51,5	41,1	7,4
3	19,5	53,0	40,0	7,0
4	28,7	47,7	44,7	7,6

Примечание. Содержание кислот C_2—C_4 (в основном, кислота C_2) в оксидате не превышает 2% (мольн.) в расчете на прореагировавший изобутан.

взаимодействии с пропиленом в кубовой части колонны и в реакторе эпоксидирования пропилена. В табл. 8 приведены данные о влиянии различных факторов на ступенчатое эпоксидирование этилена и пропилена гидроперекисью *трет*-бутила.

Рассматриваемый процесс характеризуется высокими выходами α-окисей. С учетом моно-, ди- и триглнколей, которые получаются в небольшом количестве наряду с α-окисями, суммарный

Таблица 8. **Ступенчатое эпоксидирование этилена и пропилена гидроперекисью *трет*-бутила**

Растворитель — толуол; концентрация катализатора $5 \cdot 10^{-4}$ г-ионов Mo на 1 моль гидроперекиси

Начальная концентрация гидроперекиси, %	Эпоксидирование этилена					Эпоксидирование пропилена				
	время реакции, мин	температура, °С	давление, МПа	степень конверсии гидроперекиси, %	выход α-окиси*, % (мольн.)	время реакции, мин	температура, °С	давление, МПа	степень конверсии гидроперекиси, %	выход α-окиси*, % (мольн.)
10	30	120	≈11	72,4	92,3	30	130	≈2,5	92,6	86,7
20	30	120	≈10,5	71,6	91,4	30	110	≈2,7	94,1	87,4
30	30	120	≈12	76,1	82,6	30	110	≈2,7	93,2	77,6
40	30	120	≈11	73,4	75,3	30	110	≈2,6	94,8	74,8
20	60	120	≈8	73,5	83,8	60	110	≈2,6	97,4	87,4
20	60	100	≈11,5	70,4	85,6	60	100	≈2,6	95,4	83,4
20	35	110	≈11	68,6	88,9	30	115	≈2,4	97,8	86,5
20	20	130	≈12	76,4	83,6	20	120	≈2,5	97,1	85,4

* В расчете на гидроперекись *трет*-бутила.

выход полезных продуктов составляет 95—97% (мольн.) в расчете на олефины и 90—92% (мольн.) в расчете на гидроперекись (см. табл. 8). Выход *трет*-бутилового спирта (он получается высокого качества) по обеим стадиям составляет 90—93% (мольн.) в расчете на израсходованный изобутан.

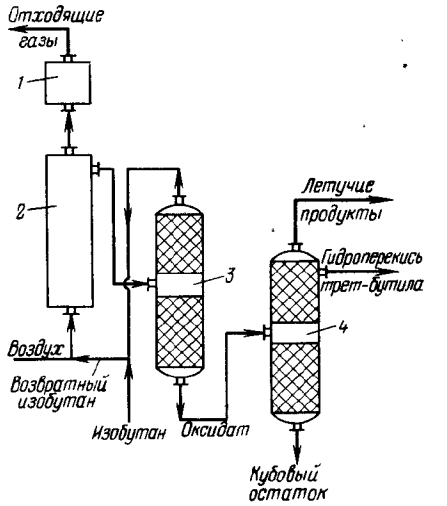


Рис. 13. **Технологическая схема производства гидроперекиси *трет*-бутила жидкофазным окислением изобутана:**

1 — холодильник; *2* — реактор окисления; *3* — ректификационная колонна для выделения изобутана из реакционной смеси; *4* — вакуумная колонна для выделения гидроперекиси *трет*-бутила из оксидата.

Получение гидроперекиси *трет*-бутила жидкофазным окислением изобутана кислородом проводят при 125 °С и ≈4,5 МПа, добавляя в реакционную смесь 2% гидроперекиси *трет*-бутила [6, 250, 252]. Непрерывный процесс окисления можно представить схемой, изображенной на рис. 13. Окисление проводят в реакторе *2*. Непрореагировавший изобутан отгоняют от реакционной смеси в колонне *3*. Гидроперекись *трет*-бутила выделяют из оксидата в вакуумной колонне *4*. Концентрация гидроперекиси *трет*-бутила в реакционной массе через 8 ч окисления составляет 14,9%. После очистки получают продукт с 94—96%-ным содержанием гидроперекиси. Чтобы повысить избирательность жидкофазного окисления изобутана, в реактор вводят 0,5—2% изопропилового или изобутилового спирта. В результате выход гидроперекиси *трет*-бутила возрастает до 60—70% [250].

Получение гидроперекисей алкилированием перекиси водорода спиртами

Одной из гидроперекисей, получаемых алкилированием перекиси водорода спиртами, является гидроперекись *трет*-бутила. Рассмотрим технологию ее получения алкилированием перекиси водорода *трет*-бутиловым спиртом.

В эмалированный реактор *4* (рис. 14), снабженный мешалкой и рубашкой, загружают 50%-ную перекись водорода. Затем при перемешивании и охлаждении водой, имеющей температуру 12 °С, в реактор подают 85%-ную серную кислоту. Скорость подачи кислоты и расход воды регулируют таким образом, чтобы поддерживать температуру реакционной массы в пределах 39—43 °С. После этого из мерника *3* со скоростью, обеспечивающей указанный температурный режим, в реактор загружают 88%-ный *трет*-бутиловый спирт. Реакционную смесь перемешивают 25 мин при той же температуре, а затем охлаждают до 25 °С.

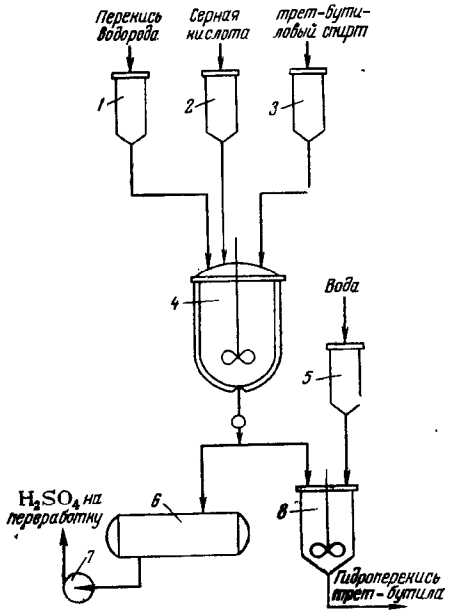


Рис. 14. Технологическая схема производства гидроперекиси трет-бутила алкилированием перекиси водорода:

1, 2, 3, 5 — мерники; *4* — реактор; *6, 8* — емкости; *7* — насос.

Чтобы облегчить расслаивание, к смеси добавляют семиводный сульфат магния (на схеме не показан). Реакционная смесь расслаивается за 15 мин; верхний слой — гидроперекись *трет*-бутила, нижний — отработанная серная кислота. Отработанную кислоту сливают в емкость *6*, откуда перекачивают на установку получения сульфата магния. Гидроперекись *трет*-бутила сливают в емкость *8*, где ее разбавляют водой до концентрации 76—80%, и далее направляют на переработку. В качестве побочного продукта образуется перекись *трет*-бутила.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

Производство гидроперекисей относится к числу пожаро- и взрывоопасных. В связи с этим основное технологическое оборудование необходимо оснащать системами автоматического регулирования, аварийной сигнализацией и блокировкой. Опасность в производстве гидроперекисей обусловлена особенностями технологического процесса (например, окисление углеводорода кислородом под давлением при сравнительно высокой температуре), токсичностью и взрывоопасностью реагентов и гидроперекисей.

При жидкофазном окислении углеводородов содержание гидроперекисей в реакторе окисления невелико, поэтому наиболее опасной является стадия концентрирования гидроперекиси. Если в реакторе окисления нарушается нормальный режим и повышается температура, срабатывают предохранительная мембрана или клапан, установленные в верхней части аппарата, и газы, образовавшиеся при разложении гидроперекиси, выходят в атмосферу.

Концентрирование гидроперекиси чаще всего проводят путем вакуумной ректификации реакционной массы. При производстве, например, гидроперекиси кумила проводят вакуум-ректификацию в две стадии: на первой стадии остаточное давление составляет 40 гПа и температура жидкости в кубе не превышает 100 °С (удаляется 93—95% изопропилбензола, содержащегося в реакционной массе), на второй стадии при остаточном давлении 9—11 гПа и 100—105 °С удаляются остальной изопропилбензол и (частично) диметилфенилкарбинол и ацетофенон; увлекается также некоторое количество гидроперекиси (ее можно возвращать на повторную ректификацию). Ректификационные колонны снабжены автоблокирующим и сигнализационными устройствами, которые при повышении температуры в кубе колонны сверх установленного предела отключают подачу гидроперекиси в колонну и пара в кипятильник с одновременным пуском холодной воды.

При алкилировании перекиси водорода спиртами, например при получении гидроперекиси *трет*-бутила взаимодействием *трет*-бутилового спирта с перекисью водорода, наиболее опасна стадия синтеза, протекающая с выделением значительного количества тепла. Реактор синтеза снабжен сигнализирующими и блокирующими устройствами, предусматривающими прекращение подачи реагентов в аппарат при нарушении режима работы и быстрое сбрасывание реакционной массы в емкость, где происходит 10-кратное разбавление водой; иногда в этих случаях воду подают непосредственно в реактор и быстро переводят его содержимое в аварийную емкость.

Для безопасного ведения процесса необходимо знать токсические, пожаро- и взрывоопасные свойства реагентов и получаемых гидроперекисей. Приведем некоторые примеры.

Кумол при остром отравлении действует сильнее, чем бензол и толуол. Наркотическое состояние наступает медленнее и длится дольше. При кратковременном воздействии кумола его обнаруживают главным образом в селезенке, костном мозгу и печени, а при хронических отравлениях много кумола найдено в железах внутренней секреции. Предельно допустимая концентрация кумола в производственном помещении 50 мг/м^3. Индивидуальные средства защиты — те же, что при работе с ароматическими углеводородами [253, с. 91].

Гидроперекись кумила — бесцветная маслянистая жидкость, по запаху напоминающая озон. Плотность 1062 кг/м^3 (при 20 °С); т. кип. 60 °С (при 26,6 Па); т. разл. 74 °С; т. воспл. 80 °С. Взрывает при 170 °С. Хорошо растворяется в обычных

органических растворителях, плохо — в воде. Бурно разлагается в присутствии кислот.

У белых мышей 2-часовое воздействие гидроперекиси кумила в концентрации 0,1 мг/л вело к раздражению слизистых оболочек, усилению двигательной активности, заметному покраснению кожи, сильной одышке. При длительном (3 мес) ежедневном отравлении концентрацией 0,01 мг/л возникали судороги, нередко со смертельным исходом. При действии на кожу она значительно повреждается. Предельно допустимая концентрация гидроперекиси кумила 1 мг/м³.

Перекись водорода (50%-ной концентрации и меньше) — бесцветная прозрачная жидкость. Она не вызывает немедленного воспламенения материала, случайно облитого ею и способного гореть (например, одежды). Но если дать ей высохнуть, то, поскольку вода испаряется легче, концентрация перекиси водорода увеличится, что приведет к самовоспламенению. Поэтому пролитую перекись водорода следует сразу же смыть большим количеством воды.

Необходимо избегать контакта перекиси водорода с материалами, содержащими железо, медь, марганец и другие металлы, с пылью и щелочными соединениями — все они могут вызвать бурное разложение перекиси водорода. Чтобы предотвратить разложение перекиси водорода, в сырьевой линии предусмотрена разрывная мембрана, соединенная с аварийной емкостью. Недопустим контакт перекиси водорода с органическими веществами, которые могут воспламениться или образовать взрывчатые смеси. Следует обеспечивать надлежащую вентиляцию аппаратов, в которых находится перекись водорода. Емкости для ее хранения должны иметь отдушники для удаления кислорода, образующегося при разложении перекиси водорода.

По физиологическому действию перекись водорода является сильным раздражителем кожи и дыхательных путей. При ее попадании на кожу происходит побеление, зуд и жжение кожи. После длительного промывания водой кожа вновь приобретает нормальную окраску. Перекись водорода сильно раздражает глаза и может вызвать их поражение, поэтому при попадании в глаза их необходимо сразу же промыть большим количеством воды. Прием перекиси водорода внутрь недопустим — это может вызвать внутреннее кровотечение. Работать с 30—50%-ной перекисью водорода необходимо в спецодежде, спецобуви, кислотостойких перчатках и защитных очках.

трет-Бутиловый спирт по токсичности близок к этиловому спирту. Кумулятивные свойства не выражены. Его наркотическое действие так же обратимо, как и действие этилового спирта [253, с. 91].

Техническая гидроперекись *трет*-бутила (78%-ная) представляет собой прозрачную бесцветную или слегка желтоватую жидкость (d_{20}^{20}=0,905; т. кип. 37—40 °С при 86,5 гПа; т. затв. 0 °С; т. всп. насыщенных паров над жидкой фазой 20 °С; т. самовоспл. >300 °С; т. разл. ≈57 °С; теплота сгорания 23 555 кДж/кг; чувствительность к удару 5 кгс·м; чувствительность к трению 36 кгс. По сравнению с гидроперекисью кумила, гидроперекись *трет*-бутила более летуча, пары ее быстрее взрывают. Производство гидроперекиси *трет*-бутила относится к категории А, поэтому требуется осторожное обращение с ней при использовании и хранении. При хранении гидроперекиси *трет*-бутила в полиэтиленовых контейнерах в течение нескольких лет при 10—15 °С в ней постепенно уменьшается содержание активного кислорода. Транспортируют техническую гидроперекись в 30-литровых полиэтиленовых контейнерах с вентилируемыми крышками (навинчивающиеся крышки не применяют) в грузовике, движущемся со скоростью не более 40 км/ч. Летом контейнеры помещают в лед и прикрывают брезентом. Розлитую гидроперекись *трет*-бутила уничтожают не менее чем 10-кратным количеством воды.

Гидроперекись *трет*-бутила действует на центральную нервную систему, раздражает кожу и слизистые оболочки и вызывает образование метгемоглобина в крови. Проникает в организм как через органы дыхания, так и через кожу [253].

Предельно допустимая концентрация гидроперекиси *трет*-бутила в производственном помещении 30 мг/м³. С гидроперекисью *трет*-бутила необходимо работать в спецодежде, спецобуви, защитных перчатках и очках. При наличии паров следует использовать фильтрующий противогаз марки А. При попадании гидроперекиси на открытые участки тела необходимо смыть ее большим количеством воды, раствором соды или 10%-ным раствором аскорбиновой кислоты [253, с. 134].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rust F. F. e. a.,* Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 2595—2597.
2. *Bell E. A. e. a.,* Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 2597—2604; 2609—2612.
3. *Азингер Ф.* Химия и технология парафиновых углеводородов. Пер. с нем. М., Гостоптехиздат. 1969. 623 с.
4. *Уоллинг Ч.* Свободные радикалы в растворах. Пер. с англ. Под ред. Г. А. Разуваева. М., Издатинлит. 1960. 531 с.
5. *Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука». 1965. 375 с.
6. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Под ред. Н. М. Эмануэля и др. М., «Химия». 1969. 495 с.
7. Теория и практика жидкофазного окисления. Под ред. Н. М. Эмануэля. М., «Наука». 1974. 316 с.
8. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Физическая химия. Химическая физика и катализ. Электрохимия. М., «Наука». 1975. 128 с.
9. *Соколова Н. А. и др.,* Ж. физ. хим., 1961, т. 35, с. 850—857.
10. *Денисов Е. Т.,* Ж. физ. хим., 1964, т. 38, с. 3—16; «Кинетика и катализ», 1963, т. 4, с. 53—59.
11. *Денисова Л. Н., Денисов Е. Т.,* Изв. АН СССР, 1965, с. 1702—1704; там же, 1966, с. 1095—1097; там же, 1969, . 1657—1663.
12. *Шувалов В. Ф. и др.,* Ж. физ. хим., 1964, т. 38, с. 1287.

13. *Carlier M. e. a.*, «Combustion a. Flame», 1975, v. 25, N 3, p. 309—312.
14. *Цепалов В. Ф., Шляпинтох В. Я.*, «Кинетика и катализ», 1962, т. 3, с. 870—876.
15. *Melville H. W. e. a.*, J. Chem. Soc., 1954, p. 944—952.
16. *Бучаченко А. Л. и др.*, «Кинетика и катализ», 1961, т. 2, с. 44—49.
17. *Russel J. A.*, J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 73, p. 3871—3877.
18. *Кучер Р. В., Опейда И. А.*, «Нефтехимия», 1970, т. 10, с. 54—58.
19. *Кучер Р. В., Опейда И. А., Николаевский А. Н.*, «Кинетика и катализ», 1970, т. 11, с. 1568—1570.
20. *Middleton B. S. e. a.*, Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 191—194.
21. *Нориков Ю. Д., Блюмберг Э. А.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, с. 1357—1365.
22. *Russel J. A.*, Chem. Ind., 1956, v. 49, p. 1483.
23. *Boser C. E. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 1506—1507.
24. *Traylor T. G. e. a.*, Tetr. Letters, 1960, v. 24, p. 30—36.
25. *Bennet J. E. e. a.*, Canad. J. Chem., 1974, v. 52, p. 1377—1379.
26. *Bateman e. a.*, Disc. Farad. Soc., 1953, № 14, p. 190—199; *Bawn C. S. H.*, Disc. Farad. Soc., 1953, № 14, p. 181—190.
27. *Кнорре Д. Г. и др.*, ДАН СССР, 1958, т. 126, с. 123—126.
28. *Вичутинский А. А.*, ДАН СССР, 1964, т. 157, с. 150—153.
29. *Шляпинтох В. А. и др.* Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М., «Наука». 1966. 299 с.
30. *Porter G.*, Proc. Roy. Soc., 1949, v. 200, p. 284—300.
31. *Колдин Е.* Быстрые реакции в растворе. Пер. с англ. Под ред. Н. М. Эмануэля. М., «Мир». 1966. 309 с.
32. *Lombard R.*, Bull. soc. chim. France, 1954, p. 639—644.
33. *Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М.*, Ж. физ. хим., 1956, т. 30, с. 2327—2336.
34. *Uri N.*, «Nature», 1956, v. 177, p. 1177—1178.
35. *Kropf H.*, Ann., 1960, B. 637, S. 73—93.
36. *Стерн Э. В.*, Усп. хим., 1973, т. 32, с. 232—272.
37. *Fallab S.*, Angew. Chem., 1967, B. 79, S. 500—511.
38. *Emanuel N. M. e. a.*, Angew. Chem., 1969, B. 81, S. 91—101.
39. *Bawn C. E.*, J. Chem. Soc., 1951, p. 331—338; 339—349; 1957, p. 1854—1865; *Ерофеев Б. В., Сороко Т. И.*, Журн. физ. хим., 1962, т. 36, с. 1717—1722.
40. *Cooper T. H. e. a.*, J. Chem. Soc. (B), 1966, p. 793—799.
41. *Haber F.*, «Naturwissenschaften», 1932, B. 20, S. 948—950.
42. *Brook G.*, Disc. Farad. Soc., 1951, № 10, p. 298—338.
43. *Скибида И. П.*, Усп. хим., 1975, т. 44, с. 1729—1747.
44. *Кнорре Д. Г.*, ДАН СССР, 1954, т. 99, с. 415.
45. *Вартанян Л. С. и др.*, Ж. физ. хим., 1956, т. 30, с. 665—675.
46. *Булгакова Г. М. и др.*, ДАН СССР, 1971, т. 199, с. 376—379; там же, 1972, т. 203, с. 863—866.
47. *Richardson W. H.*, J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 975—979; *Виноградова В. Г., Майзус З. К.*, «Кинетика и катализ», 1972, т. 12, с. 1322—1324.
48. Сб. Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата. Изд. АН СССР и АН КазССР. 1974. 705 с.
49. Гомогенный катализ. Под ред. Н. М. Эмануэля. Фрунзе, «Илим». 1970. 131 с.
50. *Щенникова М. К. и др.*, «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, с. 553—559.
51. *Černy O.*, Collect. Czech. Chem. Communs., 1964, v. 29, p. 1643—1653; 2992—3001.
52. *Нориков Ю. Д., Смирнова А. Л.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 2688—2691; *Салуквадзе Л. В. и др.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 1553—1558.
53. *Нориков Ю. Д., Салуквадзе Л. В.*, ДАН СССР, 1972, т. 203, с. 632—635; там же, 1975, т. 223, с. 1187—1190.
54. *Евмененко Н. П. и др.*, ДАН СССР, 1975, т. 220, с. 630—633.
55. Краткие тезисы докладов пятой Всесоюзной конференции по химии органических перекисных соединений. Горький. 1973, с. 15 и 87.
56. *Ахрем А. А. и др.*, Усп. хим., 1975, т. 44, с. 868—896.
57. *Geiseler G. e. a.*, Chem. Ber., 1959, B. 92, S. 958—970.
58. *Fritzkow W. e. a.*, Ann., 1955, B. 597, S. 167—181.
59. *Блюмберг Э. А., Нориков Ю. Д., Эмануэль Н. М.*, ДАН СССР, 1963, т. 151, с. 1127—1130.
60. *Иванов К. И. и др.*, ДАН СССР, 1948, т. 59, с. 703—709.
61. Франц. пат. 1313710 (1962); С. А., 1963, v. 59, p. 2650.
62. *Hock H. e. a.*, Ber., 1939, B. 72B, S. 1562—1568.
63. *Schenk G. O.*, Angew. Chem., 1957, B. 69, S. 579—599; Ann., 1958, B. 618, S. 185—193.
64. *Swern D. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3135—3137.
65. *Хавкинс Э. Дж.* Органические перекиси, их получение и реакции. Пер. с англ. Под ред. Л. С. Эфроса. М.—Л., «Химия». 1964. 536 с.
66. *Kenney R. L.*, J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4288—4291.
67. *Khan N. A.*, J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 606—607.
68. *Иванов К. И. и др.*, Ж. орг. хим., 1967, т. 3, с. 2120—2122.
69. *Чирко А. И. и др.*, Ж. орг. хим., 1968, т. 4, с. 44—47; 1971, т. 7, с. 1820—1823; 1972, т. 8, с. 687—691; Изв. АН БССР, сер. хим., 1975, т. 4, с. 64—69.
70. *Чирко А. И. и др.*, Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 2058—2062.
71. *Кошель Г. Н. и др.*, Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 2053—2057, 2270—2274.
72. *Brown H. C.*, Record. Chem. Progr., 1953, v. 14, p. 83—97; *Brown H. C. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 72, p. 212—221.
73. *Иванов К. И., Савинова В. К.*, ДАН СССР, 1948, т. 58, с. 493—496.
74. *Везер В. Л.*, ДАН СССР, 1948, т. 68, с. 519—521.
75. *Farmer E. H. e. a.*, J. Chem. Soc., 1946, p. 10—13.
76. *Farrissey W. J.*, J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 391—395.
77. *Сергеев П. Г., Федоров В. В.*, ДАН СССР, 1956, т. 109, с. 796—797.
78. *Hock H. e. a.*, Ber., 1943, B. 76, S. 169—172.
79. *Kharasch M. S.*, J. Org. Chem., 1951, v. 16, p. 150—160.
80. *Кружалов Б. Д., Сергеев П. Г.*, Хим. наука и пром., 1956, т. 1, с. 287—297.
81. *Сергеев П. Г., Кружалов Б. Д.*, Хим. пром., 1957, с. 201—210.
82. *Armstrong J. P.*, J. Chem. Soc., 1950, p. 666—670.
83. *Hock H. e. a.*, Angew. Chem., 1957, B. 69, S. 313—321.
84. *Ерофеев Б. В., Сороко Т. П.*, Ж. прикл. хим., 1960, т. 33, с. 903—910.
85. *Blanchard H. S.*, J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 2014—2021.
86. *Рогинский К. З. и др.*, ДАН СССР, 1963, т. 148, с. 118—121.
87. *Lorand E. J.*, J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 17, p. 4035—4037.
88. *Новиков И. И., Завгородний С. В.*, ДАН СССР, 1963, т. 148, с. 853—855.
89. *Юрженко Т. И. и др.*, ДАН СССР, 1950, т. 74, с. 85—86.
90. *Григорьева К. С., Юрженко Т. И.*, ДАН СССР, 1954, т. 94, с. 881—882.
91. *Юрженко Т. И. и др.*, ДАН СССР, 1958, т. 118, с. 970—972.
92. *Cope A. C. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 3062—3068.
93. *Robertson A.*, J. Chem. Soc., 1948, p. 1574—1578.
94. *Hock H.*, Chem. Ber., 1950, B. 83, S. 227—237, 238—244.
95. *Germans B.*, J. Chem. Soc., 1958, p. 2288—2293.
96. *Sprinzak V.*, J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 5449—5455.
97. *Bickel A. F.*, J. Chem. Soc., 1956, p. 2215—2221.
98. *Волков Р. Н., Янчук В. А.*, «Нефтехимия», 1973, т. 13, с. 704—707; «Кинетика и катализ», 1974, т. 15, с. 341—343.
99. *Янчук В. А.*, канд. дисс., М., Педагогический ин-т. 1974.
100. *Hock H.*, Chem. Ber., 1959, B. 92, S. 2716—2740.
101. *Hüttel R. e. a.*, Chem. Ber., 1956, B. 89, S. 2644—2647; 1959, B. 92, S. 699—704.
102. *Ross H. e. a.*, Chem. Ber., 1956, B. 89, S. 2641—2644.
103. *Bartlett P. O. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 3095—3099.
104. *Correy E. J. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 6686.
105. *Wieland H. e. a.*, Ber., 1931, B. 64, S. 1205—1210.
106. *Kriegee R. e. a.*, Ann., 1948, B. 560, S. 135—141.
107. *Foreman R. W. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 409—411.
108. *Milas N. A. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, p. 205—208, 643—644, 1938—1940.
109. *Виленская И. Р., Юрженко Т. И.*, Ж. орг. хим., 1964, т. 34, с. 748—752.

110. *Davies A. G. e. a.,* J. Chem. Soc., 1952, p. 3300—3303; 1954, p. 2200—2204; 1956 p. 665, 4669—4670; 1958, p. 4637—4643.
111. *Milas N. A. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 2322—2325.
112. *Williams H. R. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 2984—2990.
113. *Wurster C. F. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 327—331.
114. *Wawzonek S. e. a.,* J. Org. Chem., 1960, v. 25, p. 621—623.
115. *Eggersglüss W.,* Organische Peroxyde. Wienheim — Verlag — Chemie. 1951, 88 S.
116. *Lindstrom E. J.,* J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5123—5124.
117. *Feld R.,* Chem. a. Ind., 1959, p. 1600—1601.
118. *Dykstra S. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 3474—3475.
119. *Hoffman J.,* J. Org. Chem., 1957, v. 22, p. 1747—1749.
120. *Seyfarth H. E. e. a.,* Angew. Chem., 1965, B. 77, S. 1078—1079.
121. *Milas N. A. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1471—1473; 1953, v. 75, p. 5970—5971.
122. *Юрженко Т. И. и др.,* Ж. орг. хим., 1966, т. 2, с. 1161—1166.
123. *Campbell T. W. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 75, p. 1788—1789.
124. *Davies A. G. e. a.,* J. Chem. Soc., 1953, p. 1541—1547.
125. Пат. США 3842129 (1974); РЖхим, 1975, 18Н62П.
126. *Kropf H. e. a.,* Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 1347—1355; 1972, v. 28, p. 1391—1401; Liebigs Ann., 1971, B. 743, S. 151—153.
127. *Kopecky K. R. e. a.,* Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 25—34.
128. *Литковец А. К., Юрженко Т. И.,* авт. свид. СССР № 189859 (1967); РЖхим, 1968, 3Н128П.
129. *Zencks W. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 778—782.
130. *Bunton C. A.* Peroxyde Reaction Mechanism. London. 1962. 61 p.
131. *Wibers K. B.,* J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3861—3964.
132. *Wibers K. B.,* J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2519—2522.
133. *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. Пер. с англ. Под ред. И. П. Белецкой. М., «Мир». 1973. 1055 с.
134. *Белецкая И. П.,* Усп. хим., 1975, т. 44, с. 2205—2248.
135. *Bassey M. e. a.,* J. Chem. Soc., 1955, p. 2471—2475.
136. *Baaz M. e. a.,* Monatsh. Chem., 1962, v. 93, p. 1141—1161.
137. *Cotter J. L. e. a.,* J. Chem. Soc., 1959, p. 2988—2994.
138. *Bartlett P. O. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 3095—3099.
139. *Davies A. G.* Organic Peroxydes. London, Butterworth a. Co. 1961. 215 p.
140. *Davies A. G.,* J. Chem. Soc., 1958, p. 3474—3478.
141. *Williams H. R.,* J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3495—3496.
142. *Литинский А. О. и др.,* Теорет. и экспер. хим., 1972, т. 8, с. 807—811.
143. *Yonezawa T. e. a.,* Hippon Kagaku Zasshi, 1966, v. 87, p. 26—31.
144. *Литинский А. О., Рахимов А. И.,* «Физика молекулы», 1977, № 4, р. 58—73.
145. *Жданов Д. А., Минкин В. И.* Корреляционный анализ в органической химии. Ростов. Изд. РГУ. 1966. 469 с.
146. *Curci R.* Organic Peroxydes, v. 1, New-York — London — Sydney — Toronto, John Wiley a. Sons. 1970. 201 p.
147. *Kolthoff J. M.,* J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 3789—3792.
148. *Everett A. J. e. a.,* Trans. Farad. Soc., 1953, v. 49, p. 410—414.
149. *Соколов Н. С. и др.,* Ж. орг. хим., 1970, т. 40, с. 209—212.
150. *Карякин А. В. и др.,* Ж. физ. хим., 1953, т. 27, с. 1856—1866.
151. *Карякин А. В.,* Усп. хим., 1961, т. 30, с. 1050—1068.
152. *Яблонский О. П. и др.,* Усп. хим., 1972, т. 41, с. 1260—1276.
153. *Беляев В. А. и др.,* Теорет. и экспер. хим., 1970, т. 6, с. 121—124.
154. *Fujiwara S. e. a.,* Bull. Chem. Soc., 1959, v. 32, p. 657—658.
155. *Вороненков В. В., Яблонский О. П.,* Ж. физ. хим., 1972, т. 46, с. 208—213.
156. *Шабалин И. И., Кива Е. А.,* «Оптика и спектроскопия», 1968, т. 24, с. 703—708.
157. *Макаров М. Г. и др.,* Ж. структ. хим., 1975, т. 16, с. 300—302.
158. *Яблонский О. П. и др.,* «Нефтехимия», 1961, т. 11, с. 926—930.
159. *Золотова Н. В., Денисов Е. Т.,* Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, с. 767—768.

160. *Александров Ю. А. и др.,* В кн.: Сборник по химии и химической технологии. Горький. 1974. Вып. 4(39), с. 110—111.
161. *Barnard D. e. a.,* J. Chem. Soc., 1956, p. 2845—2849.
162. *Денисов Е. Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., «Наука». 1971. 711 с.
163. *Campbell T. W. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 1788—1789.
164. *Rust F. F. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 338—340.
165. *Иванов К. И., Благова Т. А.,* Ж. орг. хим., 1952, т. 22, с. 784—789.
166. *Kornblum N. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 880—881; 1952, v. 74, p. 3079—3083.
167. *Milas N. A. e. a.,* Chem. a. Ind., 1964, p. 423—425.
168. *Bell E. R. e. a.,* Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 2557—2604.
169. *Milas N. A. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, p. 643—644.
170. *Cadogan Y. J. G. e. a.,* J. Chem. Soc., 1958, p. 4498—4503.
171. *Kochi J. K.,* J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 1193—1197.
172. *Ляшенко О. К. и др.,* Хим. пром., 1974, № 5, с. 341—343.
173. Пат. США 3764628 (1973); РЖхим, 1974, 18Н192П.
174. *Батог А. Е. и др.,* Укр. хим. ж., 1965, т. 31, с. 207—208.
175. *Davies A. G. e. a.,* J. Chem. Soc., 1953, p. 1541—1547.
176. *Bassey M. e. a.,* J. Chem. Soc., 1955, p. 2471—2475.
177. *Rieche A.* Alkylperoxide u. Ozonide. Dresden — Leipzig. Steinkorf. 1932. 172 S.
178. *Rust F. F. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 338—340.
179. *Hock H. e. a.,* Chem. Ber., 1955, B. 88, S. 1544—1550.
180. *Rieche A. e. a.,* Chem. Ber., 1957, B. 90, S. 1082—1093; 1958, B. 91, S. 1935—1941.
181. *Davies J. W. e. a.,* J. Chem. Soc., 1961, p. 3193—3197.
182. *Rieche A. e. a.,* Chem. Ber., 1961, B. 94, S. 2457—2461.
183. *Ляшенко О. К., Нестерова И. П., Антоновский В. Л.,* Хим. пром., 1974, № 9, с. 659—660.
184. *Bartlett P. D. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 2590—2596.
185. *Lorand J. P. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3294—3302.
186. *Bobroff L. M. e. a.,* J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 2678—2680.
187. *Антоновский В. Л., Ляшенко О. К.,* Ж. прикл. хим., 1967, т. 40, вып. 1, с. 243—246.
188. *Пучин В. А. и др.,* Ж. орг. хим., 1967, т. 3, с. 1168—1170.
189. *Milas N. A. e. a.,* J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 3099—3100.
190. *Silbert L. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 2364—2367.
191. *Koening T. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 592—594.
192. *Yang N. C. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 5845—5848.
193. *Антоновский В. Л., Емелин Ю. Д.,* «Нефтехимия», 1966, т. 6, с. 733—736.
194. *Weisermel K. e. a.,* Chem. Ber., 1963, B. 96, S. 77—87.
195. *Kropf H.,* Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 1347—1355; Liebigs Ann., 1971, B. 743, S. 151—153; Angew. Chem., 1971, B. 83, S. 915; Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 1891—1901.
196. Пат. США 3842129 (1974); РЖхим, 1975, 18Н62П.
197. *Dickey F. H. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1432—1434.
198. *Рахимов А .И., Тихонова Е. Г.,* Ж. орг. хим. 1977, т. 13, с. 318—324.
199. *Разуваев Г. А. и др.,* Ж. орг. хим., 1972, т. 8, с. 1818—1822.
200. *Durham Z. G.,* J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 332—337.
201. *Rieche A.,* Chem. Ber., 1961, B. 94, S. 2932—2936.
202. *Назарова З. Ф. и др.,* Ж. орг. хим. 1964, т. 34, с. 2430—2432.
203. *Сорокина Л. И. и др.,* Ж. орг. хим., 1965, т. 1, с. 1881—1882.
204. *Юрженко Т. И. и др.,* Изв. ВУЗов, сер. «Химия и хим. техиология», 1970, т. 13, с. 1457—1460.
205. *O'Brien E. L. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 6238—6242.
206. *Pedersen C. J.,* J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 252—255.
207. *O'Brien E. L. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 1506—1509.
208. *Разуваев Г. А. и др.,* Ж. орг. хим., 1968, т. 4, с. 73—75.

209. *Рахимова Т. Ф. и др.* В кн.: Всесоюзная конференция по химии полиэдраиов. Волгоград. 1976, с. 57.
210. *Barusch M. R. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1987—1988.
211. *Richardson W. H. e. a.,* J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 3882—3885.
212. *Зайкин И. Д. и др.,* Ж. физ. хим., 1972, т. 46, с. 2165—2166.
213. Пат. США 2703816 (1966).
214. Пат. США 2860144 (1958).
215. *Эдвардс Д., Пирсон Р.,* Усп. хим., 1963, т. 32, с. 248—262.
216. *McIsaak G. E. e. a.,* J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 1037—1041.
217. *Rieche A. e. a.,* Chem. Ber., 1959, B. 92, S. 1206—1212.
218. *Иванчев С. С. и др.,* ДАН СССР, 1975, т. 222, № 3, с. 657—660.
219. *Factor A. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 3692—3698.
220. *Hiatt R. e. a.,* J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 1421—1436.
221. *Benson S. W.,* J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1007—1013.
222. Химия перекисных соединений. Под ред. И. И. Черняева и др. М., Изд. АН СССР. 1963. 316 с.
223. Шестая Всесоюзная конференция по химии органических соединений. Под ред. Р. В. Кучера и др. М., Изд. АН СССР. 1976. 160 с.
224. *Deno N. C. e. a.,* J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 3080—3082.
225. *Яблоков В. А.,* докт. дисс., Л., ЛТИ им. Ленсовета. 1976.
226. *Burtlaff G. e. a.,* J. Prakt. Chem., 1965, B. 28, S. 305—314.
227. *Olson H. D. e. a.,* J. Org. Chem., 1966, v. 31, N 5, p. 1469—1471.
228. Научные труды Волгоградского политехнического института. Под ред. А. П. Хардина. 1967. 903 с.
229. *Ганегов В. А., Рахимов В. Р., Казымова А. М.,* Хим. пром., 1972, № 8, с. 630—631.
230. *Фильмакова Л. А. и др.,* Хим. пром., 1974, № 11, с. 818—820.
231. *Kharasch M. S. e. a.,* J. Org. Chem., 1950, v. 15, p. 748—752.
232. *Григорян С. К. и др.,* Арм. хим. ж., 1967, т. 20, с. 333—336.
233. *Чалтыкян О. А. и др.,* Изв. АН АрмССР, сер. хим., 1965, № 18, с. 133—138.
234. *Победимский Д. Г.,* Усп. хим., 1971, т. 60, № 2, с. 254—275.
235. *Horner L. e. a.,* Ann., 1955, B. 591, S. 138—152.
236. *Walling C. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 1243—1249.
237. *Denney D. B. e. a.,* J. Am. Chem. Soc.; 1960, v. 82, p. 1393—1395.
238. *Davies A. e. a.,* J. Chem. Soc., 1958, p. 4637—4643.
239. *Bateman L. e. a.,* Proc. Roy. Soc., 1954, v. A224, p. 389—399.
240. *Minoura Y. e. a.,* «Когё Кагаки Дзасси», 1967, v. 70, p. 562—568.
241. *Победимский Д. Г., Бучаченко А. Л.,* Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, с. 2720—2725.
242. *Кружалов Б. Д., Голованенко Б. И.* Совместное получение фенола и ацетона. М., Госхимиздат. 1963. 200 с.
243. Пат. США 3846499 (1974); РЖхим, 1975, 24Н130П.
244. Пат. США 3907901 (1975); РЖхим, 1976, 13Н167Р.
245. Пат. США 3845140 (1974); РЖхим, 1975, 18Н212П.
246. *Тулупов В. А. и др.,* авт. свид. № 322964 (1975); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 10.
247. Англ. пат. 1395367 (1975); РЖхим, 1976, 6Н144П.
248. Японск. пат. 5070677 (1975); РЖхим, 1976, 9Н153П.
249. *Лунин А. Ф. и др.,* авт. свид. № 440366 (1974); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товари. знаки, 1974, № 31.
250. *Weigert W., Kleinschmit P.,* Chem. Zeit., 1974, B. 98, S. 583—596.
251. *Фарберов М. И. и др.,* Хим. пром. 1977, № 3, с. 172—174.
252. Пат. США 3907902 (1975); РЖхим, 1976, 11Н36П.
253. Вредные вещества в промышленности. Справочник. Под ред. Н. В. Лазарева. М., «Химия». 1965. Т. I. 831 с.; 1969. Доп. том. 1148 с.

ГЛАВА 2

ПЕРЕКИСИ АЛКИЛОВ

Перекиси алкилов — это соединения, у которых перекисная группа связана с двумя углеводородными радикалами: ROOR′. Различают симметричные (R=R′) и несимметричные (R≠R′) перекиси. Радикалы могут быть алкильными, циклоалкильными, аралкильными.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПЕРЕКИСЕЙ АЛКИЛОВ

Алкилирование перекиси водорода спиртом или олефином проводят в присутствии минеральных кислот (часто применяют серную кислоту). При алкилировании спиртом в среде серной кислоты первоначально образуется кислый алкилсульфат, который реагирует с перекисью водорода, давая на первой стадии гидроперекись, а затем перекись. В результате образуется смесь гидроперекиси и перекиси алкила. Так получены, например, перекиси *трет*-бутила и *трет*-амила [1], *трет*-гептила [2] и кумила [3]. Перекись *трет*-гексила получена также при взаимодействии димера пропилена с 30—50%-ной перекисью водорода в присутствии серной кислоты [4]. Выход перекисей алкилов в ряде случаев доходит до 85%. [1]. По аналогичной реакции можно получать перекиси с гетероциклическими радикалами [5].

Алкилирование перекиси водорода спиртами можно проводить также в муравьиной кислоте [6] и в уксусной кислоте в присутствии *п*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора [7].

Алкилирование гидроперекисей проводят теми же реагентами, что и при синтезе гидроперекисей из перекиси водорода. Синтез перекисей из гидроперекисей, мало стабильных к действию минеральных кислот, лучше проводить в среде уксусной кислоты в присутствии небольших количеств минеральных кислот, а в качестве алкилирующего агента использовать спирты. Выход перекисей составляет 90—95% (табл. 9); чистота их 99,0—99,5% [8].

Непредельные гидроперекиси в среде серной кислоты при —10 °С реагируют с *трет*-бутиловым спиртом, давая непредельные перекиси с выходом 20—65%, например [9]:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3)_2{-}OOH + (CH_3)_3COH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4}$$
$$\longrightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3)_2{-}OO{-}C(CH_3)_3$$

Таблица 9. **Синтез перекисей из гидроперекисей и спиртов**

Среда — уксусная кислота; каталитические добавки $HClO_4$; температура 20—30 °С; время реакции 6—8 ч

Исходные реагенты	Получаемая перекись	Выход, %	Т. кип., °С	d_{20}^4	n_D^{20}
Гидроперекись *трет*-бутила и *трет*-амиловый спирт	*трет*-Бутил-*трет*-амила	90	45—46 (при 46,6 гПа)	0,870	1,3980
Гидроперекись *трет*-бутила и диметилфенилкарбинол	*трет*-Бутилкумила	92	68—69 (4)	0,942	1,4800
Гидроперекись кумила и диметилфенилкарбинол	Кумила	95	Т. пл. 39,0	1,080	—
Гидроперекись дифенилэтана и диметилфенилкарбинол	Кумила и дифеилэтила	90	—	1,074	1,5745

При взаимодействии гидроперекисей с трифенилкарбинолом или ксантгидролом образуются стабильные кристаллические перекиси, которые можно использовать для идентификации гидроперекисей [10].

Механизм алкилирования гидроперекисей спиртами идентичен алкилированию перекиси водорода. В зависимости от строения спирта и условий реакция может протекать по S_N1- или S_N2-механизму [8, 9, 11, 12].

Алкилирование гидроперекисей олефинами является простым и общим методом синтеза перекисей алкилов. Особенно легко реагируют олефины, имеющие электронодонорные заместители. Перекиси получаются с высокими выходом (70—92%) и чистотой (95,0—97,5%) (табл. 10) [8].

По мнению [13, 14], использование серной кислоты в количествах, существенно меньших, чем стехиометрические, указывает на участие H_2SO_4 в генерировании ионов карбония, которые затем взаимодействуют с гидроперекисью. Например, *трет*-бутилперекись получается с выходом 90% при мольном соотношении гидроперекиси *трет*-бутила, изобутилена и 65%-ной серной кислоты, равном

Таблица 10. **Синтез перекисей из гидроперекиси *трет*-бутила и олефина**

Процесс идет без растворителя; катализатор — 65%-ная H_2SO_4; температура 20—40 °С; время реакции 6—8 ч

Исходный олефин	Получаемая перекись	Выход, %	Т. кип., °С	d_{20}^4	n_D^{20}
Изобутилен	*трет*-Бутила	92	110 (при 102,2 кПа)	0,794	1,3890
Изоамилены	*трет*-Бутил-*трет*-амила	88	45—46 (4,66)	0,870	1,3980
α-Метилстирол	*трет*-Бутилкумила	79	68—69 (0,4)	0,942	1,4800
α-Пинен	*трет*-Бутилпинила	80	—	0,887	1,4550
β-Пинен	То же	70	—	0,890	1,4561

8 : 8 : 1 (реакцию проводят при 20—40°С в течение 6—8 ч). На участие ионов карбония указывает также второй порядок реакции [15]:

$$RR'C{=}CH_2 \xrightleftharpoons[}{+H_2SO_4\ (быстро)} RR'\overset{+}{C}{-}CH_3\ HSO_4^-$$

$$RR'\overset{+}{C}{-}CH_3\ HSO_4^- + R''OOH \xrightarrow[-H_2SO_4]{медленно} RR'C(CH_3){-}OOR''$$

Алкилирование солей гидроперекисей алкилгалогенидами

$$RX + R'OOK(Na) \longrightarrow ROOR' + K(Na)X$$

проводят в низших спиртах, ацетоне, диоксане. В эту реакцию вступают первичные, вторичные и третичные алкилгалогениды [16, 17]. Таким образом могут быть получены также α-арилзамещенные перекиси алкилов [18]. Недостаток метода — небольшой выход перекисей.

Перекиси алкилов можно получить сольволизом гидроперекисей *трет*-алкил- и *трет*-аралкилхлоридами в отсутствие оснований при 50—70 °С. Выделяющийся хлористый водород удаляют с помощью вакуумного испарителя. Выход перекисей 85—100% [19]:

$$RCl + R'OOH \xrightarrow[-HCl]{} ROOR'$$

При этой реакции используют также диалкилсульфаты и проводят процесс в щелочной среде при интенсивном перемешивании и охлаждении [20, 21]. Вместо гидроперекисей могут быть использованы их соли. Например, при трехчасовом добавлении диметилсульфата к водной суспензии калиевой соли *трет*-бутилгидроперекиси в метиловом спирте при 25 °С и интенсивном перемешиваиии через 12 ч получают метил-*трет*-бутилперекись [17].

Действием диазометана на гидроперекиси получены метилалкилперекиси [22].

Кислотный гетеролиз гидроперекисей, содержащих электронодонорные группы, по связи С—О с образованием ионов карбония и алкилированием ими неразложившихся молекул гидроперекиси приводит к симметричным перекисям алкилов. Так, при выдерживании в течение 12 ч 1,1-дифенилпропилгидроперекиси в 90%-ной муравьиной кислоте образуются перекись водорода и алкилперекись. Аналогично ведет себя 9-фенилфлуоренилгидроперекись в смеси серной и уксусной кислот [23]:

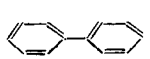
$$2ROOH \xrightarrow{H^+} ROOR + H_2O_2$$

Образование перекисей алкилов происходит также при термическом разложении [24] и радиолизе [25] гидроперекисей.

Интересным методом синтеза перекисей алкилов является реакция гидроперекисей с углеводородами, содержащими

подвижный атом водорода. Так, при взаимодействии *трет*-бутилгидроперекиси с триарилметанами в ледяной уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты получены *трет*-бутилтриарилметилперекиси [26]:

$$(CH_3)_3C{-}OOH + (C_6H_5)_2CHR \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3C{-}OO{-}C(C_6H_5)_2R$$

R = *n*-CH_3—C_6H_4 ; ;  ; O_2N—

Реакция идет, по-видимому, с участием триарилметильных катионов.

Окисление углеводородов. При этом наряду с гидроперекисями образуются перекиси алкилов. Классический пример — образование трифенилметилперекиси при пропускании кислорода в раствор гексафенилэтаиа [27]:

$$(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_3C\cdot \xrightarrow{+2O_2}$$

$$\longrightarrow 2(C_6H_5)_3C{-}OO\cdot \xrightarrow[-2\dot{C}(C_6H_5)_3]{+2[C(C_6H_5)_3]_2} 2(C_6H_5)_3C{-}OO{-}C(C_6H_5)_3$$

При окислении углеводородов перекиси образуются за счет рекомбинации алкокси- и алкилпероксирадикалов [28, 29]:

$$2RO\cdot \longrightarrow ROOR$$

$$RO\cdots OR \xrightarrow{-O_2} ROOR$$

$$\cdot O\cdots O\cdot$$

Так из изобутаиа с выходом 42% получена перекись *трет*-бутила [30]. Кроме того, возможно каталитическое разложение гидроперекисей (при окислении углеводородов в присутствии солей металлов переменной валентности) и образование перекисей алкилов наряду с кетонами и спиртами [31]. Например, из гидроперекиси кумила так получена перекись кумила [32]. Этот процесс можно рассматривать как замещение подвижного атома водорода в кумоле пероксирадикалом [8]. В табл. 11 показано влияние природы катализатора иа выход перекиси кумила. Видно, что наиболее эффективным катализатором является хлорид одновалентной меди.

При **окислении пространственно затрудненных фенолов** двуокисью свинца или другими окислителями в присутствии кислорода образуются симметричные перекиси замещенного циклогексадиена [33, 34]:

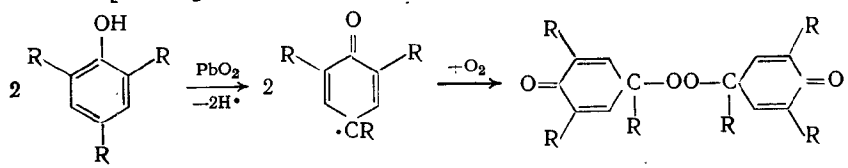
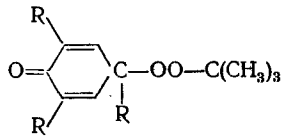


Таблица 11. **Влияние природы катализатора иа выход перекиси кумила [8]**

Количество гидроперекиси кумила 30,4 г; количество катализатора 0,1% (мольн.) от взятой гидроперекиси; температура 100 °С

Катализатор	Время реакции, ч	Выход диметилфенилкарбинола, г	Выход перекиси кумила	
			г	% (мольн.) от прореагировавшей гидроперекиси кумила
$CoCl_2$	43,0	26,0	7,9	29,3
$MnCl_2$	38,0	29,6	6,6	24,5
$CuCl_2$	22,0	13,0	11,2	41,6
Cu_2Cl_2	7,5	10,7	11,9	47,9

Несимметричные перекиси структуры



получены взаимодействием пространственно затрудиеиных фенолов с *трет*-бутилпероксирадикалами [35]. Это — кристаллические вещества, плавящиеся выше 100 °С.

СВОЙСТВА ПЕРЕКИСЕЙ АЛКИЛОВ

В отличие от гидроперекисей, для перекисей алкилов индексы реакционной способности $N_{нф}$ больше при одном и том же R (табл. 12), что указывает на меньшую реакциоиную способность перекисей алкилов по О—О-связи [36]: реакционная способность уменьшается (см. $N_{нф}$ и $N_{эф}$) с удлииением алкильной группы, причем наблюдается корреляция в изменении $N_{нф}$, $N_{эф}$ и σ*-индукционных констант Тафта.

Таблица 12. **Характеристики О—О-связи, эиергия молекулириых орбиталей и иидексы реакциоииой способиости дли перекисей алкилов ROOR**

R	M_{O-O}	P_{O-O}	$E_{ВЗО\cdot}$, эВ	$E_{НВО\cdot}$, эВ	$N_{нф}$	$N_{эф}$	σ* [39]
CH_3	0,360	0,344	—13,58	—9,00	0,1347	0,1190	0,000
C_2H_5	0,355	0,342	—12,89	—8,99	—0,1533	0,0514	—0,100
C_3H_7-*н*	0,353	0,341	—12,82	—8,99	—0,1531	0,0374	—0,115
C_4H_9-*н*	0,353	0,341	—12,82	—8,99	—0,1531	0,0359	—0,130
C_4H_9-*трет*	0,354	0,329	—11,78	—9,05	—0,1462	0,0173	—0,300

Действительно, перекиси алкилов более стойки к действию кислот и оснований. Однако введение арильных заместителей облегчает кислотный гетеролиз перекиси [37]. Гетеролиз основаниями легко идет при наличии R в α-положении к O—O-связи и подвижного атома водорода [38]:

$$R_2CH{-}OOR' \xrightarrow[-BH]{+:B} [R_2\ddot{C}{-}OOR'] \xrightarrow[-R_2CO]{} R'O^- \xrightarrow[-B:]{+BH} {}^{\cdot}R'OH$$

На термическое разложение симметричных перекисей алкилов по сравнению с гидроперекисями полярность среды оказывает меньшее влияние. Следует отметить, что константы скорости термического разложения, например, *трет*-бутилперекиси в газовой фазе [40] и в растворах бензола, кумола и три-*н*-бутиламина [41] различаются мало: при 125 °C в растворах $k=1{,}5\times\times10^{-5}$ с$^{-1}$, а в газовой фазе $k=1{,}0\cdot10^{-5}$ с$^{-1}$. Энергии активации термического разложения для *трет*-бутилперекиси в зависимости от условий меняется от 142 до 171,5 кДж/моль; для перекисей этила, *н*-пропила, изопропила, *н*-бутила и *втор*-бутила она равна 142—155 кДж/моль; для перекиси кумила 138 -167,4 кДж/моль [42, с. 29—30]. Несимметричные перекиси разлагаются с меньшей энергией активации. В работе [43] показано, что разница в константах скорости термического разложения для ряда перекисей меньше, чем разница энергии активации; это связано с компенсирующим эффектом предэкспоненциального множителя.

При гомолитическом разрыве связи O—O в молекуле перекиси алкила образуются алкоксирадикалы (ROOR⟶2RO·). Отметим наиболее важные свойства этих радикалов.

1. Разложение алкоксирадикалов с образованием альдегидов (или кетонов):

$$RCH_2O{\cdot} \begin{cases} \longrightarrow H{\cdot} + RCHO \\ \longrightarrow R{\cdot} + HCHO \end{cases}$$

Энергетически выгоднее разложение по β-связи C—C. Алкоксирадикалы по стабильности можно расположить в ряд [44] (см. также табл. 13):

$$CH_3O{\cdot} > CH_3{-}CH_2O{\cdot} > CH_3{-}(CH_2)_3{-}O{\cdot} > CH_3{-}CH(CH_3){-}O{\cdot} > (CH_3)_2CH{-}CH_2O{\cdot} > (CH_3)_3CO{\cdot}$$

2. Отрыв атома водорода алкоксирадикалами, наиболее характерный для реакций в жидкой фазе:

$$RO{\cdot} + R'H \longrightarrow ROH + {\cdot}R'$$

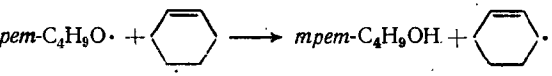
В определенных условиях (в частности, при наличии подвижных атомов водорода в молекуле реагента) эта реакция может быть преобладающей. Так, при разложении *трет*-бутилперекиси в цик-

Таблица 13. **Стабильность аралкоксирадикалов [45]**

1 — наибольшая стабильность; 6 — наименьшая стабильность

Алкоксирадикал	Отщепляемый атом или радикал	Оставшееся карбоинильное соединение	ΔH, кДж/моль	Стабильность, отн. ед.
$C_6H_5{-}CH_2O{\cdot}$	$C_6H_5{\cdot}$	HCHO	68,2	1
	H·	C_6H_5CHO	83,3	
$(C_6H_5)_2CHO{\cdot}$	$C_6H_5{\cdot}$	C_6H_5CHO	66,1	2
	H·	$(C_6H_5)_2CO$	81,2	
$(C_6H_5)_3CO{\cdot}$	$C_6H_5{\cdot}$	$(C_6H_5)_2CO$	48,3	3
$C_6H_5{-}CH(CH_3)O{\cdot}$	$CH_3{\cdot}$	C_6H_5CHO	28,5	4
	$C_6H_5{\cdot}$	CH_3CHO	44,8	
	H·	$C_6H_5COCH_3$	40,2	
$(C_6H_5)_2C(CH_3)O{\cdot}$	$CH_3{\cdot}$	$(C_6H_5)_2CO$	11,3	5
	$C_6H_5{\cdot}$	$C_6H_5COCH_3$	23,5	
$C_6H_5{-}C(CH_2)_2O{\cdot}$	$CH_3{\cdot}$	$C_6H_5COCH_3$	1,3	6
	$C_6H_5{\cdot}$	$(CH_3)_2CO$	3,4	

логексене выделено почти теоретическое количество *трет*-бутилового спирта [46]:



В газовой фазе (195 °C) выход *трет*-бутилового спирта значительно меньше [45, с. 441]:

RO·	Выход спирта, %
$н$-$C_4H_9O{\cdot}$	30
изо-$C_3H_7O{\cdot}$	19
$(CH_3)_2CH{-}CH_2O{\cdot}$	15
$(CH_3)_3CO{\cdot}$	8

3. Диспропорционирование алкоксирадикалов. Радикалы $CH_3O{\cdot}$, $C_2H_5O{\cdot}$, $н$-$C_3H_7O{\cdot}$, *изо*-$C_3H_7O{\cdot}$ и $н$-$C_4H_9O{\cdot}$ диспропорционируют в растворителях, в которых затруднен отрыв атома водорода. Этоксирадикалы диспропорционируют на 100% в диметилсукцинате и в диметилмалонате [47]; в незначительной степени эта реакция наблюдается для *трет*-бутоксирадикалов [48]:

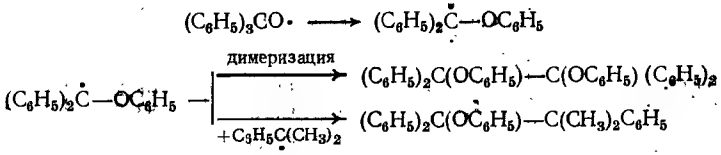
$$2(CH_3)_3CO{\cdot} \longrightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3 + CH_3O{-}C(CH_3)_3$$

4. Взаимодействие алкоксирадикалов с другими радикалами, присутствующими в системе, например [49]:

$$(CH_3)_3CO{\cdot} + {\cdot}CH_3 \longrightarrow (CH_3)_3COCH_3$$

$$(CH_3)_3CO{\cdot} + R{\cdot} \longrightarrow H_2C\!-\!\!-\!C(CH_3)_2 + RH \quad (O)$$

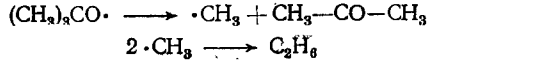
5. Изомеризация алкоксирадикалов (для арилзамещенных алкоксирадикалов) [26, 50]:



6. Взаимодействие алкоксирадикалов с некоторыми олефинами и алкадиенами (присоединение по двойной углерод-углеродной связи) [51, 52]. С участием алкоксирадикалов идет полимеризация метилметакрилата и стирола [53].

Обычно состав продуктов термического разложения перекисей алкилов очень сложен, что обусловлено многообразием свойств алкоксирадикалов.

Фотолиз перекисей алкилов [54] тоже приводит к гомолитическому разрыву О—О-связи и образованию свободных радикалов. Они обладают большим избытком энергии («горячие» радикалы) и легко разлагаются, например:



На существование таких состояний указывает зависимость состава продуктов фотолиза от длины волны возбуждающего света (табл. 14). Если фотолиз перекиси проводят в растворителях (*н*-гексан), от молекулы которых радикалы RO· могут отрывать атом водорода, то образуются спирты (см. табл. 14).

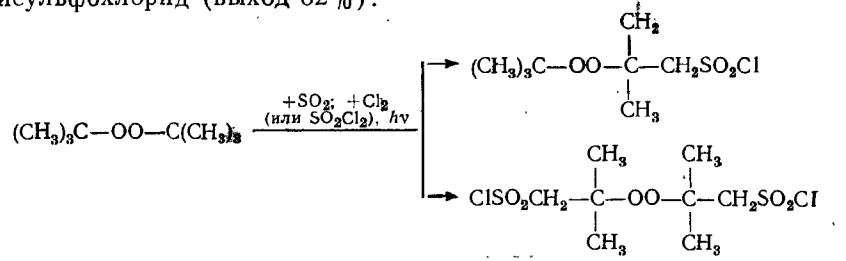
Для перекисей алкилов характерны реакции с сохранением связи О—О. В отличие от гидроперекисей, это — реакции замещения в углеводородном радикале: хлорирование, сульфохлорирование и нитрование (для арилзамещенных перекисей).

Хлорирование *трет*-бутилперекиси при 30—40 °С дает монохлорперекись (выход 42—43%), которая далее превращается в смесь дихлорперекисей [56].

Таблица 14. **Зависимость выхода продуктов фотолиза кумилперекиси при 20 °С от длины волны возбуждающего света в различных растворителях [55]**

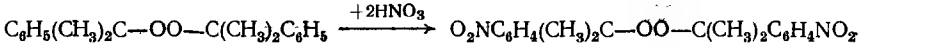
Продукт фотолиза	Выход продукта, %			
	в *н*-гексане		в четыреххлористом углероде	
	при 313 нм	при 254 нм	при 313 нм	при 254 нм
Диметилбензиловый спирт	95—100	90—95	—	—
Ацетофенон	2	4	95—100	30
Ацетон	—	—	5	70

При сульфохлорировании перекисей (действие смеси хлора и двуокиси серы [57] или хлористого сульфурила [58]) при УФ-облучении получены сульфохлориды перекисей *трет*-бутила, *трет*-амила, *трет*-бутил-*трет*-амила, хлор-*трет*-бутила, *трет*-гептила и *трет*-нонила. При соотношении перекиси и хлористого сульфурила, равном 1 : 0,75, из *трет*-бутилперекиси получен моносульфохлорид (выход 54%), а при соотношении 1 : 3 — преимущественно дисульфохлорид (выход 62%):

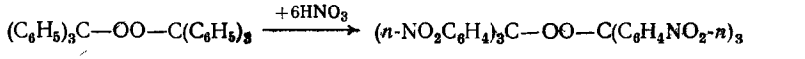


Дисульфохлорид имеет симметричное строение и может быть получен и из моносульфохлорида [59].

Нитрование арилзамещенных перекисей проводят 97,4%-ной азотной кислотой, предварительно освобожденной от окислов азота, при температуре не выше —5 °С и при соотношении перекись : кислота = 1 : 10 [60, с. 555; 9, с. 96—99]. При нитровании перекиси кумила получена *n,n'*-динитродикумилперекись (выход 64%):



Из трифенилметилперекиси образуется гексанитроперекись (выход 78%):



ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРЕКИСЕЙ АЛКИЛОВ

Из перекисей алкилов широкое применение в промышленности нашла перекись *трет*-бутила, применяемая как инициатор полимеризации виниловых мономеров, вулканизации каучуков и в других радикальных процессах. Опишем один из вариантов производства перекиси *трет*-бутила. На рис. 15 представлена технологическая схема процесса, а в табл. 15 приведена загрузка сырья для получения одной партии продукта.

В реакторе *7*, представляющем собой охлаждаемый рассолом цилиндрический аппарат с мешалкой, приготовляют смесь *трет*-бутилового спирта и 50%-ной перекиси водорода. После этого при перемешивании из мерника *3* в аппарат загружают серную кислоту. С помощью автоматического регулятора, контролирующего скорость подачи кислоты, в реакторе *7* поддерживают температу-

ру 20—21 °С. После загрузки кислоты реакционную массу перемешивают в течение 10 мин и водокольцевым вакуум-насосом *6* отсасывают в реактор *8*, где она перемешивается в течение 45 мин при 19—21 °С. В рубашку реактора *8* при этом подают охлажденную до 12 °С воду. Реакторы *7* и *8* оборудованы автоматической

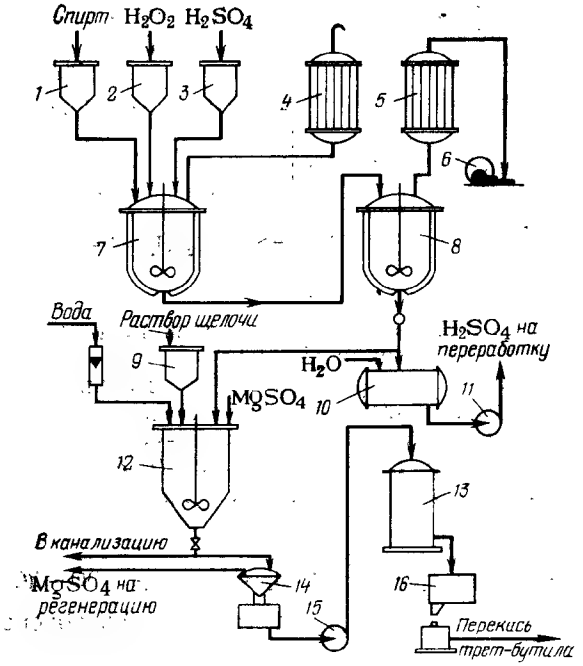


Рис. 15. Технологическая схема производства перекиси *трет*-бутила:
1, 2, 3, 9 — мерники; *4, 5* — теплообменники-конденсаторы; *6, 11, 15* — насосы; *7, 8* — реакторы синтеза; *10, 12, 13* — емкости; *14* — фильтр; *16* — разливательная машина.

системой, подающей воду непосредственно в реакционную массу при аварийном повышении температуры (сверх 25 °С).

Таблица 15. **Загрузка сырья при получении перекиси *трет*-бутила**

Загружено	Концентрация, %	Количество, кг	Получено перекиси, кг/моль
Перекись водорода	50	78,8	2,314
трет-Бутиловый спирт	88	214,2	2,894
Серная кислота	85	240,0	2,438
Едкий натр	33	18,0	0,430
Сульфат магния	—	10,0	0,064
Химически очищенная вода	—	232,3	12,900

Примечание. Применяют также 73—75%-ную H_2SO_4 (ведут пересчет).

После остановки мешалки реакционную смесь в аппарате *8* расслаивают. Нижний слой (серная кислота) сливают в емкость *10*, разбавляют водой и направляют на получение сульфата магния. Сырую *трет*-бутилперекись промывают в емкости *12* водой, затем раствором щелочи (для удаления гидроперекиси *трет*-бутила) и снова водой. После этого продукт высушивают в течение 0,5 ч сульфатом магния. Осадок сульфата магния отфильтровывают, а готовую перекись *трет*-бутила с помощью автоматической машины разливают в полиэтиленовые контейнеры.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРЕКИСЕЙ АЛКИЛОВ

Вопросы техники безопасности в производстве перекисей алкилов рассмотрим на примере перекиси *трет*-бутила. Производство относится к пожаро- и взрывоопасным (категория А); электрооборудование необходимо применять во взрывобезопасном исполнении. Ранее (в разделе, посвященном производству гидроперекиси *трет*-бутила) были рассмотрены свойства перекиси водорода и *трет*-бутилового спирта. Поэтому здесь опишем только свойства перекиси *трет*-бутила.

Перекись *трет*-бутила представляет собой бесцветную жидкость. Ее физико-химические константы таковы:

Плотность при 15—20 °С, г/см³	0,801
Вязкость, мм²/с	
при 15 °С	1,159
при 25 °С	0,995
Давление паров, гПа	
при 0 °С	51,9
при 20 °С	86,6
Температура, °С	
кипения при атмосферном давлении	110
затвердевания	От —36,5 до —37
вспышки паров над жидкостью	35
воспламенения	>250
разложения	>80
Теплоемкость, кДж/кг	1,965
Теплота сгорания, кДж/кг	36285
Теплопроводность, кДж/(м·ч)	0,50
Растворимость, %	
перекиси в воде	0,9
воды в перекиси	0,35
Чувствительность	
к удару, кгс·м	2
к трению при нагрузке 120 Н (12 кгс)	Наблюдается только дым

Перекись *трет*-бутила — достаточно стабильное вещество: при 20—40 °С содержание активного кислорода в ней не меняется в течение 6 месяцев.

По общему характеру действия на организм перекись *трет*-бутила аналогична гидроперекиси *трет*-бутила [61]. У работаю-

щих с перекисью *трет*-бутила быстро развиваются дерматиты, излечиваемые с трудом [62, с. 149]. Работать с перекисью *трет*-бутила необходимо в спецодежде, спецобуви, защитных перчатках и очках. При появлении паров перекиси в атмосфере производственного помещения необходимо использовать фильтрующие противогазы марки А. Если перекись *трет*-бутила попала на открытые участки тела, следует применять те же приемы, что и для гидроперекиси *трет*-бутила (с. 53).

Для предупреждения аварийных ситуаций все технологическое оборудование следует оснащать системами автоматического регулирования, аварийной сигнализацией и блокировкой. При аварийном повышении температуры в реакторе необходимо подавать туда воду, а реакционную массу нужно сливать в аварийную емкость.

В случае розлива перекиси *трет*-бутила ее собирают (песком или др.), вывозят и сжигают. При возгорании перекиси *трет*-бутила тушить ее водой неэффективно: перекись всплывает на поверхность воды (ее плотность меньше единицы) и продолжает гореть. Гасить загоревшуюся перекись *трет*-бутила следует с использованием материалов и приемов, позволяющих изолировать горящую перекись от кислорода воздуха (применяют песок, кошму и др.). Чтобы горение не перешло в детонацию, нельзя допускать горения в замкнутом объеме. Следует применять углекислотные огнетушители (происходит резкое понижение температуры горящей перекиси и изоляция ее от кислорода воздуха, что способствует быстрой ликвидации очага пожара).

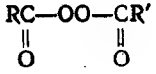
ЛИТЕРАТУРА

1. *Milas N. A. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, p. 205—208, 643—644.
2. *De la More H. E. e. a.,* J. Am Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 2631—2694.
3. Япоиск. пат. 11714 (1961); С. А., 1962, v. 57, p. 3863.
4. *Батог А. Е., Романцевич М. К.,* авт. свид. № 184845 (1966); Избр. пром. образцы. Товарн. знаки, 1966, № 16.
5. *Webster W. e. a.,* J. Chem. Soc., 1956, p. 4785—4791.
6. *Davies A. G. e. a.,* J. Chem. Soc., 1956, p. 665—670.
7. *Cadogan J. L. G. e. a.,* J. Chem. Soc., 1958, p. 4498—4503.
8. *Емелин Ю. Д.,* канд. дисс., Львов. Львовский Политехнический ин-т. 1975.
9. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Под ред. Н. М. Эмануэля и др. М., «Химия». 1969. 495 с.
10. *Davies A. G. e. a.,* J. Chem. Soc., 1954, p. 2200—2204.
11. Катализ. Труды I Международного конгресса по катализу. Под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна. М., Издатинлит. 1960. 406 с.
12. *Rieche A.,* Angew. Chem., 1961, B. 73, S. 57—58.
13. *Антоновский В. Л., Емелин Ю. Д., Салькова Л. И.,* авт. свид., № 156552 (1963); Бюлл. изобр. и товарных знаков, 1963, № 16.
14. *Антоновский В. Л., Емелин Ю. Д.,* Ж. орг. хим., 1965, т. 1, с. 1391—1392.
15. *Антоновский В. Л., Емелин Ю. Д.,* «Нефтехимия», 1966, т. 6, с. 733—736.
16. Пат. США 2403709 (1946); С. А., 1946, v. 40, p. 6496.
17. *Rust F. F. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 338—340.
18. *Иванов К. И., Благова Т. А.,* Ж. общ. хим., 1952, т. 22, с. 784—789.
19. *Milas N. A. e. a.,* Chem. a. Ind., 1964, p. 423—424.
20. *Rieche A. e. a.,* Chem. Ber., 1958, B. 91, S. 1935—1941.
21. *Davies J. W. e. a.,* J. Chem. Soc., 1961, p. 3193—3197.
22. *Rieche A. e. a.,* Chem. Ber., 1961, B. 94, S. 2457—2461.
23. *Bassey M. e. a.,* J. Chem. Soc., 1955, p. 2550—2552.
24. *Шебалин И. И., Симанов В. А.,* авт. свид. № 165164 (1964); Бюлл. изобр., 1964, № 18.
25. *Романцев М. Ф., Сараева В. В.,* авт. свид. № 165165 (1964); Бюлл. изобр. и товарных знаков, 1964, № 18.
26. *Kharasch M. S. e. a.,* J. Org. Chem., 1951, v. 16, p. 1458—1470.
27. *Gomberg C.,* Ber., 1900, B. 33, S. 3150—3163.
28. *McDowell C. A. e. a.,* Can. J. Chem., 1963, v. 41, p. 300—307.
29. *Hiatt R. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 3766—3768.
30. *Bell E. R. e. a.,* Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 2597—2604.
31. *Richardson W. H.,* J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 1096—1102.
32. *Антоновский В. Л., Третьякова Н. И., Емелин Ю. Д.,* авт. свид. № 136350 (1960); Бюлл. изобр., 1961, № 5.
33. *Cook C. D. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 6242—6244.
34. *Blanchard H. S.,* J. Org. Chem., 1960, v. 25, p. 264—266.
35. *Horswill E. C. e. a.,* Can. J. Chem., 1966, v. 44, p. 269—277.
36. *Ohkubo K. e. a.,* Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 2869—2871.
37. *Tanako J.,* J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 4203—4206.
38. *Buncel E. e. a.,* J. Chem. Soc., 1958, p. 1550—1556.
39. *Пальм В. А.* Основы количественной теории органических реакций. Л. «Химия». 1967. 356 с.
40. *Raley J. H. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 1336—1338.
41. *Былина Г. С., Ельницкий А. П., Ольдекоп Ю. А.,* Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 1386—1388.
42. *Денисов Е. Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., «Наука». 1971. 712 с.
43. *Molyneux P.,* Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 2929—2943.
44. *Rust F. F. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 338—340.
45. *Герман Л. М.,* Усп. хим., 1965, т. 34, вып. 3, с. 434—453.
46. *Farmer E. H. e. a.,* J. Chem. Soc., 1951, p. 131—141.
47. *McBay H. C. e. a.,* J. Org. Chem., 1954, v. 19, p. 1003—1017.
48. *Александрова Д. А. и др.,* ДАН СССР, 1958, т. 123, с. 1029—1032.
49. *Bent H. A. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 1793—1797.
50. *Wieland H.,* Ber., 1911, B. 44, S. 2550—2556.
51. *Kharasch M. S. e. a.,* J. Org. Chem., 1953, v. 18, p. 337—344.
52. *Volman D. H. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3111—3116.
53. *Allen J. K. e. a.,* Proc. Roy. Soc., 1961, v. A262, p. 271—286.
54. *Карпухин О. Н., Слободская Е. Н.,* Усп. хим., 1973, т. 43, № 3, с. 391—422.
55. *Norrish R. G. W. e. a.,* Proc. Roy. Soc., 1956, v. A237, p. 464—475.
56. Пат. США 2501966 и 2501964 (1950).
57. Пат. США 2536008 (1950).
58. *Ольдекоп Ю. А. и др.,* Ж. орг. хим., 1966, т. 2, с. 811—814.
59. *Зятьков И. П. и др.,* Ж. прикл. спектр., 1964, т. 1, с. 78—80.
60. Научные труды Волгоградского политехнического института. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград. 1967. 903 с.
61. Вредные вещества в промышленности. Справочник. Под ред. Н. В. Лазарева. М., «Химия». Доп. том. 1969. 148 с.

ГЛАВА 3

ПЕРЕКИСИ АЦИЛОВ

Перекиси ацилов имеют общую формулу:



Различают симметричные перекиси, если R и R′ — одинаковые радикалы, и несимметричные перекиси при разных R и R′.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПЕРЕКИСЕЙ АЦИЛОВ

Основные методы синтеза перекисей ацилов следует разделить на две группы: 1) ацилирование перекиси водорода или ее солей и 2) ацилирование перкислот и их солей.

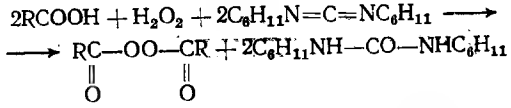
Ацилирование перекиси водорода и ее солей проводят ангидридами [1, 2] и хлорангидридами [3—5] карбоновых кислот. В качестве ацилирующих средств используют также карбоновые кислоты в присутствии карбодиимидов [6] и ацилимидазолы [7].

Простейшим примером является синтез ацетилперекиси. Она получена из уксусного ангидрида и 90%-ной перекиси водорода при —10 °С в присутствии не смешивающегося с водой растворителя; выход 60%. Применение 30%-ной перекиси водорода повышает выход перекиси до 70%.

Из пропионового ангидрида и перекиси водорода в щелочной среде получена пропионилперекись с выходом 95% [8].

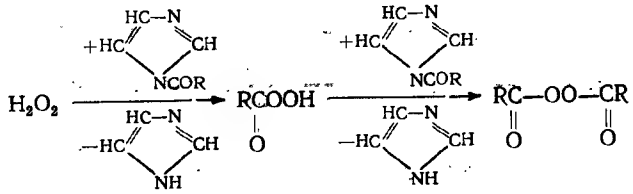
Большинство более высокомолекулярных симметричных перекисей ацилов получают ацилированием перекисей водорода, натрия или бария хлорангидридами карбоновых кислот. Так, *н*-бутирил- и изобутирилперекиси получают из соответствующего хлорангидрида и перекиси натрия в безводном диэтиловом эфире при 0 °С; выход ацилперекиси 65% [9]. Применение перекиси водорода и пиридина позволяет получить из *н*-валерилхлорида *н*-валерилперекись с выходом 80% [10]. С почти теоретическим выходом получают лаурил- [10], стеарил- [11] и бензоилперекиси [12] из соответствующих хлорангидридов и перекиси водорода в присутствии натриевой или калиевой щелочи.

Интересным является карбодиимидный способ получения ацилперекисей

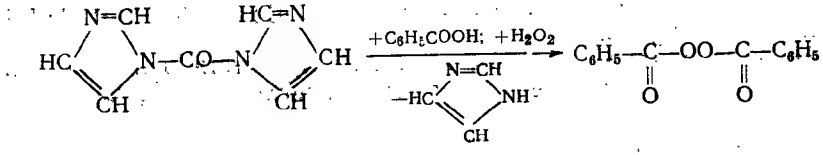


позволяющий избежать стадии получения хлорангидрида или ангидрида кислоты [6]. Выход пальмитилперекиси по этому способу составляет 75% (из пальмитилхлорида, перекиси водорода и едкого натра в хлороформе выход 77% [5]), а выход бензоилперекиси 90%.

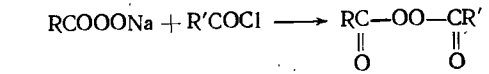
Мягкими ацилирующими агентами для перекиси водорода оказались N-ацилимидазолы [7]:



Реакцию проводят при комнатной температуре в среде диэтилового эфира или тетрагидрофурана. Из соответствующих N-ацилимидазолов получены пальмитилперекись с выходом 67%, лаурил- и бензоилперекись с выходом по 88%. Бензоилперекись получена также из N,N′-карбонилдиимидазола, бензойной кислоты и перекиси водорода, минуя стадию выделения N-ацилпроизводного:

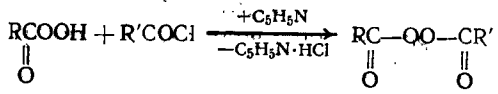


Ацилирование перкислот и их солей в основном используют для получения несимметричных перекисей ацилов. Ацилируют перкислоты и их соли теми же реагентами, что и для перекиси водорода и ее солей. Так, взаимодействием натриевых солей перкислот с хлорангидридами карбоновых кислот получают несимметричные перекиси с высоким выходом:

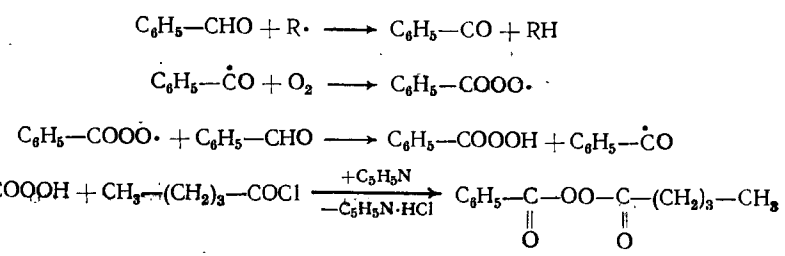


Обычно стехиометрические количества соли, растворенной в воде, добавляют к раствору хлорангидрида в органическом растворителе. Выход, например, ацетилизобутирилперекиси составляет 42%, а выход ацетилизовалерилперекиси 67% [13, 14].

Перкислоты реагируют также с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии органических осиований [5, 15]:



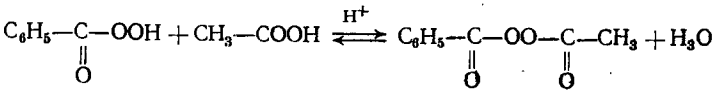
Перкислоты можно ацилировать хлорангидридами кислот в момент образования перкислот при автоокислении альдегидов в присутствии оснований (водная щелочь, пиридин) [16—18], например:



Выход валерилбензоилперекиси составляет 50% [17]. Более широко в этих синтезах применяют ангидриды кислот. Окислением бензальдегида в присутствии уксусного ангидрида (основание — ацетат натрия) получена перекись с выходом 94% [19].

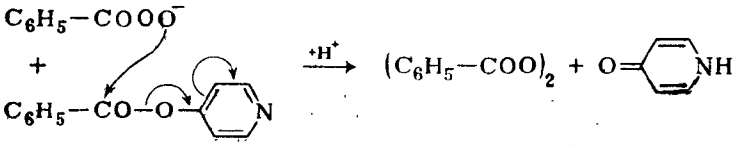
Несимметричные ацилперекиси с почти теоретическим выходом получают непосредственно из перкислоты и ангидрида. Реакцию проводят в присутствии щелочи, органического осиования [20] или серной кислоты [21]. Образование перекиси в кислой среде объясняют участием ацилий-катиона, генерируемого из соответствующего ангидрида.

Интересно, что карбоновые кислоты в присутствии сильных минеральных кислот также ацилируют перкислоты [22], например:



Перкислоты хорошо ацилируются карбоновыми кислотами в присутствии N,N′-дициклогексилкарбодиимида [6] и N-ацилимидазола [7].

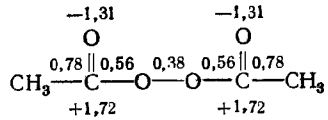
Бензоилперекись получена при взаимодействии 2- или 4-пиридинбензоатов с пербензойной кислотой [23]:



Образования N-окиси при этом не наблюдают.

СВОЙСТВА ПЕРЕКИСЕЙ АЦИЛОВ

Из электроиной структуры молекулы ацилперекисей [24] видно, что они являются полярными соединениями:

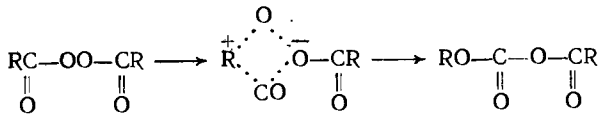


Экспериментально измереиный дипольный момент молекулы ацилперекиси равен 1,58 Д* [25]. Атомы цепочки CO—OO—CO не лежат в одной плоскости, а имеют копланарную структуру и дегидральный угол между C—O—O-плоскостями составляет 100°. В отличие от ангидридов кислот, величина расщепления в области валентных колебаний карбонильного поглощения в ИК-спектре (полосы 1815±2 и 1785±2 $см^{-1}$) для ацилперекисей почти в два раза меньше и составляет для перекисей на основе масляной, валериановой, капроновой, каприловой, каприновой, лауриновой и стеариновой кислот 30±4 $см^{-1}$. Причем у перекисей полоса более высокой частоты (1815 $см^{-1}$) сравнительно со второй (1785 $см^{-1}$) менее интенсивна, а у ангидридов — наоборот [26]. Приведем некоторые характеристические частоты для перекисей ацилов (в $см^{-1}$):

Перекись	$\nu_{C=O}$		ν_{C-O}	$\nu_{C-O-O-C}$	ν_{O-O}
$[CH_3-(CH_2)_2-COO]_2$	1821	1792	1125	1056	904
$[CH_3-(CH_2)_3-COO]_2$	1816	1788	1123	1057	906
$[CH_3-(CH_2)_4-COO]_2$	1817	1787	1126	1057	902
$[CH_3-(CH_2)_6-COO]_2$	1813	1784	1128	1065	890
$[CH_3-(CH_2)_{10}-COO]_2$	1814	1782	1130	1058	887

Интересно, что смещение ν_{O-O} в область более высоких частот находится в соответствии с увеличением прочности перекисной связи O—O [26].

Исходя из изложенной особенности химического строения ацилперекисей ясно, что при их разложении при переходе от неполярных растворителей к полярным существенно возрастает доля продуктов «полярного» разложения [27; 28, с. 31]:

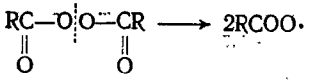


При разложении перекиси изобутирила в различных растворителях выход изопропилбутирилкарбоната определяют путем спектрального анализа растворов [27]. Для несимметричных переки-

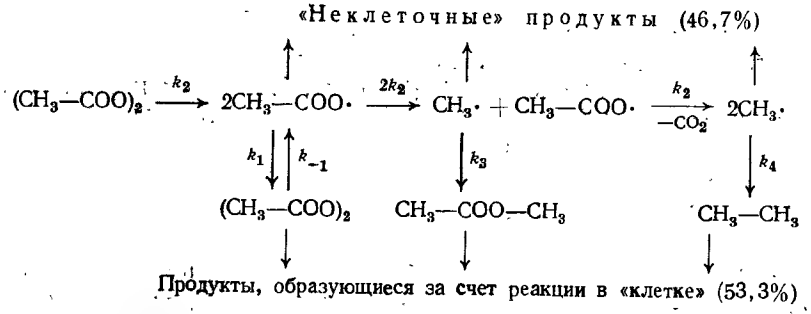
* 1 Д=3,33564·10⁻³⁰ Кл·м.

сей ацилов выход алкилацилкарбонатов в сильной степени зависит также от структуры радикалов R· [28]. Алкилацилкарбонаты разлагаются далее с образованием преимущественно сложных эфиров.

Термическое разложение перекисей ацилов в неполярных растворителях преимущественно протекает гомолитически:



Образующиеся оксиацильные радикалы частично декарбоксилируют, рекомбинируют в «клетке» растворителя или взаимодействуют с ним. При разложении, например, ацетилперекиси в изооктане при 80 °С методом меченых атомов был оценен вклад реакций радикалов в «клетке» [29]:



Реакции радикалов, образующихся из ацилперекисей, с растворителями весьма разнообразны, и это приводит к сложной смеси продуктов при термическом разложении ацилперекисей [30].

При разложении перекисей ацилов в алифатических и алициклических углеводородах оксиацильные радикалы отрывают атом водорода от молекулы растворителя, превращаясь в карбоновую кислоту:

$$RCOO\cdot + R'H \longrightarrow RCOOH + R'\cdot$$

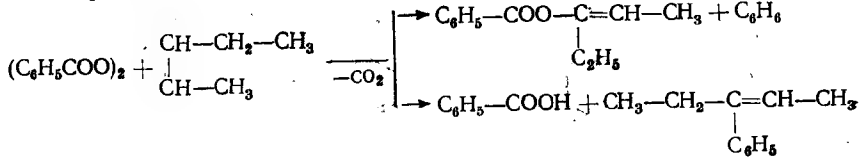
При разложении ацетилперекиси, например, в изооктане образуется ≈1% уксусной кислоты, а из пропионилперекиси в изооктане получается 11% пропионовой кислоты [5]. Из перекиси бензоила в циклогексане (при 69,6 и 79,6 °С) получена бензойная кислота с выходом 1,06 моль на 1 моль перекиси [31]. В метилциклогексане выход бензойной кислоты составляет 0,8—0,9 моль на 1 моль перекиси [31, 32].

Декарбоксилирование оксиацильных радикалов приводит к алкильным радикалам:

$$RCOO\cdot \longrightarrow CO_2 + R\cdot$$

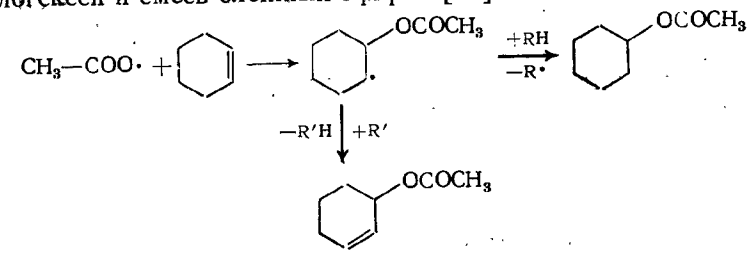
Алкильные радикалы отрывают атом водорода от молекулы растворителя, димеризуются, рекомбинируют с радикалами, образующимися из растворителя, или диспропорционируют, а при значительной концентрации перекиси индуцируют ее разложение. Для α-замещенных ацилперекисей генерирование алкильных радикалов может быть практически единственным направлением разложения. Так, при разложении изобутирилперекиси в изооктане наблюдают теоретический выход двуокиси углерода [33]. Отмечено образование углеводородов C_3 за счет взаимодействия изопропильных радикалов с растворителем или за счет их диспропорционирования в «клетке» (вероятность диспропорционирования ≈0,22, что выше, чем для этильных и *н*-пропильных радикалов). Радикалы, образующиеся из растворителя, тоже могут участвовать в индуцированном разложении перекиси [34].

При разложении перекисей ацилов в олефинах и циклоолефинах получается сложная смесь веществ. Для разложения перекиси бензоила в амилене предложена схема [35]:



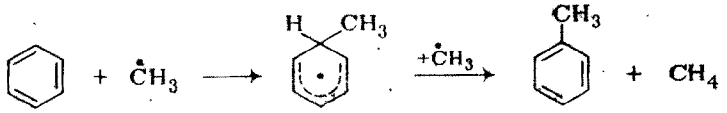
При реакции этой же перекиси с циклогексеном [36] наблюдается отрыв атома водорода бензоатными и фенильными радикалами от α-метиленовой группы и присоединение этих радикалов по двойной углерод-углеродной связи. Получены бензол, бензойная кислота, Δ^2-циклогексенилбензоат, циклогексилбензоат, $\Delta^{2'}$-циклогексенил-Δ^2-циклогексен, 2-$\Delta^{2'}$-циклогексенилциклогексилбензоат и другие продукты. Однако в определенных условиях происходит преимущественное присоединение бензоатных и фенильных радикалов к циклогексену и образование углеводородов C_{12}—C_{18} [37]. Например, при полимеризации метилметакрилата перекисью бензоила, меченной изотопом ^{14}C, получен полимер с концевыми фенильными (43%) и бензоилоксигруппами (57%) [38].

При реакции ацетилперекиси с циклогексеном выход двуокиси углерода составляет 65—77%; получены также метан, этан, дициклогексен и смесь сложных эфиров [39]:

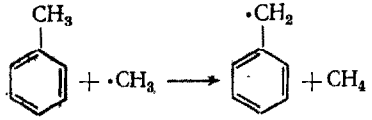


При разложении перекисей ацилов в ароматических углеводородах происходит гомолитическое замещение в аро-

матическом ядре и отрыв атома водорода от α-углеродиого атома боковой цепи [39]. Например, при разложении ацетилперекиси в бензоле получены двуокись углерода, метан и продукт гомолитического замещения в молекуле растворителя — толуол:

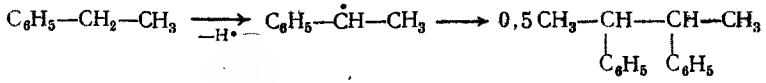


Кроме того, выделен 4,4-диметилдифенил. При разложении этих же перекисей в толуоле наряду с гомолитическим замещением (получены бензойные кислоты состава: 44,5% *орто*-, 21% *мета*- и 13,5% *пара*-изомера) идет реакция отрыва атома водорода от метильной группы:



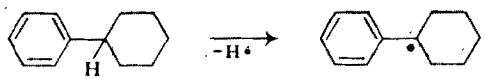
Бензильный радикал затем димеризуется с образованием дибензила и реагирует с радикалами $\dot{C}H_3$, давая этилбензол. С увеличением длины боковой цепи в молекуле растворителя отрыв атома водорода от радикала цепи превалирует над гомолитическим замещением.

Фенильные и бензоатные радикалы, образующиеся при разложении бензоилперекиси в ароматических углеводородах, реагируют аналогично. В бензоле образуются двуокись углерода, бензойная кислота, продукты гомолитического замещения (дифенил и фенилбензоат), а также терфенил и кватерфенил [40]. В толуоле [41] гомолитическое замещение превалирует (общий выход метилдифенилов 0,46 моль на 1 моль перекиси), а реакции отрыва атома H• от метильной группы идут незначительно. В этилбензоле вклад реакций отрыва H• от этильной группы более заметен:

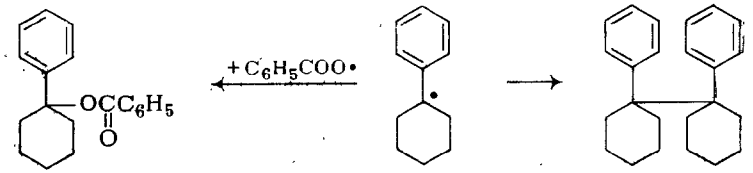


Выход 2,3-дифенилбутана составляет 24%.

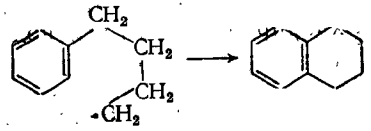
Интересно, что при разложении бензоилперекиси в фенилциклогексане образующиеся бензоатные и фенильные радикалы вступают преимущественно в реакции отрыва водорода от третичного углеродного атома [42]:



Образующиеся фенилциклогексильные радикалы димеризуются (выделен 1,1-дифенилдициклогексил) и рекомбинируют с другими радикалами (получен бензоат фенилциклогексанола):

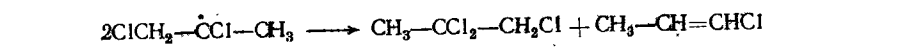


Кроме описаниых реакций гомолитического замещения и отрыва атома водорода от молекулы ароматического углеводорода отметим возможность внутримолекулярного гомолитического замещения в радикалах, образующихся при разложении жирноароматических перекисей ацилов. Так, образующиеся из δ-фенилвалерилперекиси в кипящем бензоле фенилбутильные радикалы циклизуются в тетралин (получено 0,56 моль на 1 моль перекиси) [43]:



Происходит также диспропорционирование этих радикалов с образованием 1-фенилбутана и 4-фенилбутена-1.

Реакции перекисей ацилов с галогенпроизводными углеводородов подробно изложены в обзоре [44]. В случае активных метильных радикалов, образующихся при разложении перекиси ацетила в моно- и дихлоралканах, наряду с преимущественным направлением отрыва атомов водорода от хлоралкана частично идет отрыв атомов хлора и образование хлористого метила. Радикалы $R\dot{C}HCl$ и $R_2\dot{C}Cl$ (где R — алкил) из растворителя, в отличие от радикалов $R\dot{C}H_2$, не склонны к диспропорционированию, а димеризуются. Радикалы $ClCH_2\dot{C}ClCH_3$ и $C_4H_9\dot{C}HCHClCH_3$ изомеризуются и диспропорционируют:



При разложении перекиси бензоила в хлороформе выделяется двуокись углерода, получаются трихлортолуиловая кислота, бензол и фосген [45]. Выход бензола при 62 °С составляет 1,38 моль на 1 моль перекиси [46]. Образования хлорбензола не замечено.

Таблица 16. **Термическое разложение перекиси бутирила в четыреххлористом углероде и хлорбензоле при разной концентрации перекиси [47]**

Продукт	Выход продукта, моль на 1 моль перекиси		
	в CCl_4		в C_6H_5Cl ($1\cdot10^{-2}$ моль/л)
	1,0 моль/л	$1\cdot10^{-2}$ моль/л	
н-Гексан	0,24	—	0,95
н-Пропилбутират	0,18	0,10	0,08
н-Пропилхлорид	1,24	1,80	—
Двуокись углерода	1,80	1,87	1,84

При разложении в бромоформе при 80 °С получены бензол (0,17 моль/моль) и бромбензол (0,76 моль/моль):

$$C_6H_5\cdot + CHBr_3 \begin{cases} \rightarrow C_6H_6 + \cdot CBr_3 \\ \rightarrow C_6H_5Br + \cdot CHBr_2 \end{cases}$$

Термическое разложение перекисей ацилов в четыреххлористом углероде приводит к хлорпроизводным углеводородов

$$CCl_4 + R\cdot \longrightarrow RCl + \cdot CCl_3$$

а образующиеся трихлорметильные радикалы днмеризуются в гексахлорэтан. При разложении перекиси бутирнла в четыреххлористом углероде (табл. 16) основными продуктами являются двуокись углерода, *н*-пропилхлорид и *н*-пропилбутират. При высокой концентрации перекиси обнаружен гексан, выход которого значительно возрастает в хлорбензоле. При разложении беизоилперекиси в четыреххлористом углероде выход хлорбензола составляет 1,28 моль на 1 моль перекиси [46], а выход двуокиси углерода 1,75 — 1,9 моль [32]. Хлорбензол образуется в результате отрыва фенильными радикалами атома хлора от молекулы CCl_4; возникающие при этом трихлорметильные радикалы дают гексахлорэтан и ω-трихлортолуиловую кислоту [45].

Введение иода или брома в реакционную смесь приводит к образованию иод- и бромпроизводных. Так, при реакции перекиси бензоила с нодом в отсутствие воды выделен иодбензол с выходом 97% и обнаружен фенилбензоат [48]. При реакции перекиси октаноила с бромом найдены 1-гептилбромид, тетрадекан, гептилкаприлат [49]. Образование этих продуктов, по-видимому, протекает через ацилгипогалогениты:

$$RCOO\cdot + X_2 \longrightarrow RCOOX + X\cdot$$

$$RCOOX \longrightarrow RX + CO_2$$

$$2RCOOX \longrightarrow RCOOR + CO_2 + X_2 \qquad X\text{—I или Br}$$

$$RCOO\cdot + X\cdot \longrightarrow RCOOX$$

Таблица 17. **Продукты реакции перекиси бутирила с галогенами**

Продукт	Выход продукта, моль на 1 моль перекиси			
	в CCl_4		в C_6H_5Cl	
	с иодом	с бромом	с иодом	с бромом
н-Гексан	—	—	0,21	0,15
н-Пропилбутират	0,15	0,25	0,15	0,03
н-Пропилхлорид	0,69	0,50	—	—
н-Пропилбромид	—	1,01	—	1,81
н-Пропилиодид	0,78	—	1,25	—
Двуокись углерода	1,85	1,72	1,90	1,91

Действительно, при реакции перекиси бутирила с иодом и бромом в четыреххлористом углероде наблюдается увеличение выхода *н*-пропилбутирата (табл. 17) [47].

Интересно, что выход *н*-пропилиодида лишь немного превосходит выход *н*-пропилхлорида. Выход *н*-пропилбромида вдвое больше, чем выход *н*-пропилхлорида. В хлорбензоле *н*-пропилбромид получается с почти теоретическим выходом. Выход гексана мало зависит от природы галогена, что можно объяснить возможностью образования гексана в «клетке» растворителя.

Перекиси ацилов реагируют с первичными и вторичными спиртами, образуя альдегиды и кетоны. С третичными спиртами реакция протекает сложнее [44]. Взаимодействие ацетилперекиси с *трет*-бутиловым спиртом идет медленнее, чем с первичным или с вторичным спиртом. Отрыв атома водорода (в спиртах обычно отрывается α-водородный атом [50]) идет не от гидроксила, а от CH_3-группы, что доказано реакцией с *трет*-бутиловым спиртом:

$$(CH_3)_3COH + \cdot CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-\dot{C}H_2$$

$$2(CH_3)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-\dot{C}H_2 \begin{cases} \rightarrow (CH_3)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 \\ \rightarrow 2\dot{C}H_3 + 2CH_3-CO-CH_3 \end{cases}$$

Основной реакцией при взаимодействии бензоилперекиси с этиловым спиртом является дегидрирование спирта [51]:

$$(C_6H_5-COO)_2 + CH_3-CH_2OH \longrightarrow 2C_6H_5-COOH + CH_3-CHO$$

Ниже приведены продукты [52] разложения перекиси ацетилбензоила в спиртах:

Выход, моль на 1 моль перекиси	в CH_3OH при 64 °С	в $(CH_3)_2CHOH$ при 82 °С	в $н$-C_4H_9OH при 90—95 °С
CO_2	0,715	0,670	0,908
CH_4	0,715	0,690	0,885
$CH_3—COOH$	0,143	0,139	0,150
$C_6H_5—COOH$	0,931	0,980	0,967
$HCHO$	0,417	—	—
$CH_3—CO—CH_3$	—	0,993	—
$C_3H_7—CHO$	—	—	0,654

Образующиеся при разложении этой перекиси радикалы $CH_3COO\cdot$ преимущественно декарбоксилируются (содержание уксусной кислоты невелико), давая метильные радикалы. Метильные и бензоатные радикалы дегидрируют спирты в альдегиды или кетоны (бензоатные радикалы почти не декарбоксилируются). Следует отметить, что разложение перекисей ацилов в спиртах идет быстрее, чем в углеводородах, и связано с ассоциативным взаимодействием перекисей и образующихся из них радикалов со средой за счет водородных связей.

В смесях изопропилового спирта с четыреххлористым углеродом перекись бензоила превращается очень сложно [53]. Наблюдается цепной механизм, который сводится к следующим основным стадиям.

Зарождение цепей

$$(C_6H_5—COO)_2 \longrightarrow 2C_6H_5—COO\cdot$$

$$(C_6H_5—COO)_2 + CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3 \longrightarrow C_6H_5—COOH + C_6H_5—COO\cdot + CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\dot{C}}}—CH_3$$

Развитие цепей

$$C_6H_5—COO\cdot \longrightarrow CO_2 + \cdot C_6H_5$$

$$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3 + C_6H_5—COO\cdot \text{ (или } \cdot C_6H_5) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5—COOH \text{ (или } C_6H_6) + CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\dot{C}}}—CH_3$$

$$CCl_4 + CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\dot{C}}}—CH_3 \longrightarrow CH_3—CO—CH_3 + HCl + \cdot CCl_3$$

$$(C_6H_5—COO)_2 + CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\dot{C}}}—CH_3 \longrightarrow C_6H_5—COOH + CH_3—CO—CH_3 + C_6H_5—COO\cdot$$

Обрыв цепей

$$2CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\dot{C}}}—CH_3 \longrightarrow CH_3—CO—CH_3 + CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

$$2\cdot CCl_3 \longrightarrow CCl_3—CCl_3$$

$$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\dot{C}}}—CH_3 + \cdot CCl_3 \longrightarrow CH_3—CO—CH_3 + CHCl_3$$

$$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\dot{C}}}—CH_3 + C_6H_5—COO\cdot \text{ (или } \cdot C_6H_5) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5—COOH \text{ (или } C_6H_6) + CH_3—CO—CH_3$$

Длина цепи, определенная по содержанию хлористого водорода, возрастает с уменьшением концентрации перекиси. Для изопропилового спирта длина цепи больше, чем для метилового [54].

При разложении перекисей ацилов в карбоновых кислотах радикалы, образующиеся из перекиси, отрывают атом водорода от α-атома С молекулы кислоты. При разложении ацетилперекиси в уксусной кислоте получена янтарная кислота (0,45 моль на 1 моль перекиси) [55]:

$$\cdot CH_3 + CH_3—COOH \longrightarrow CH_4 + \cdot CH_2—COOH$$

$$2\cdot CH_2—COOH \longrightarrow HOOC—CH_2—CH_2—COOH$$

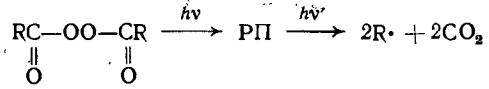
Из пропионовой кислоты (при разложении пропионилперекиси) получена диметилянтарная кислота, а из изомасляной — тетраметилянтарная [56]. Если при разложении ацилперекиси образуются радикалы, мало активные в реакции отрыва атомов водорода, дикарбоновые кислоты не образуются. Так, при разложении лаурилперекиси в уксусной кислоте янтарной кислоты не получено [44].

Термическое разложение перекисей ацилов в сильно разбавленных растворах подчиняется уравнению первого порядка. Энергия активации разложения незамещенных перекисей ацилов равна 125,4 кДж/моль, что ниже, чем для алкилперекисей. Введение заместителей в α-положение к перацильной группе значительно умеиьшает энергию активации, например для изобутирилперекиси в четыреххлористом углероде она равна 109 кДж/моль [57]. Понижение энергии активации для α-замещенных перекисей ацилов, по-видимому, обусловлено малой или равной нулю энергией активации разложения замещеиных оксиацильных радикалов и возможным разрывом О—О- и α-С—С-связей [58], что подверждается почти теоретическим выходом двуокиси углерода.

Как уже указывалось, полярность среды оказывает заметное влияние на термическое разложение ацилперекисей: в полярных средах, например в спиртах, процесс идет значительно быстрее, чем в неполярных (в четыреххлористом углероде) [53, 57]. Для перекисей бензоила и нафтоила и их производных в большей степени характерно индуцированное разложение [58, 59].

Отметим влияние вязкости среды на скорость разложения перекисей ацилов. При изучении термического разложения перекиси бензоила в растворах полистирола в четыреххлористом углероде (вязкость до 2200 мПа·с) оказалось, что константы скорости термического разложения меняются мало и близки к константе скорости разложения в чистом четыреххлористом углероде при 73 °С ($1{,}05 \cdot 10^{-5}$ $с^{-1}$) [60]. Вязкость среды влияет на вероятность выхода радикалов из «клетки» растворителя в объем: с увеличением вязкости вероятность уменьшается. Однако в вязких средах выход радикалов в объем происходит не только за счет диффузии, но и за счет реакции радикалов инициатора с окружающими их молекулами [61].

При ф о т о л и з е (исследовали методом ЭПР) перекисей лаурила, бензоила и ацетилбензоила при низких температурах (77 К) и длине волны облучающего света $\approx$300 нм наблюдают образование радикальных пар (РП). При попадании в РП второго кванта света, радикалы, образующие РП, выходят из «клетки» [62, с. 403]:



Выход радикалов R· пропорционален квадрату интенсивности света. При более высоких температурах (293—303 К) скорость фотолиза пропорциональна интенсивности света и доля образующихся ацильных (70%) и алкильных (30%) радикалов не зависит от температуры [63].

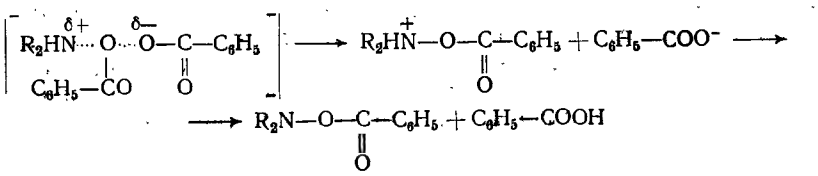
Реакции перекисей ацилов с н у к л е о ф и л ь н ы м и р е а г е н т а м и изучены на примере взаимодействия с аминами, фосфитами и сульфидами [64]. Легкость взаимодействия определяется разностью энергий низшей вакантной молекулярной орбитали перекиси и высшей орбитали нуклеофила. Введение электроноакцепторных заместителей в перекись и электронодонорных в амин благоприятствует реакции.

Реакции перекисей ацилов с а м и н а м и наиболее подробно изучены для бензоилперекиси.

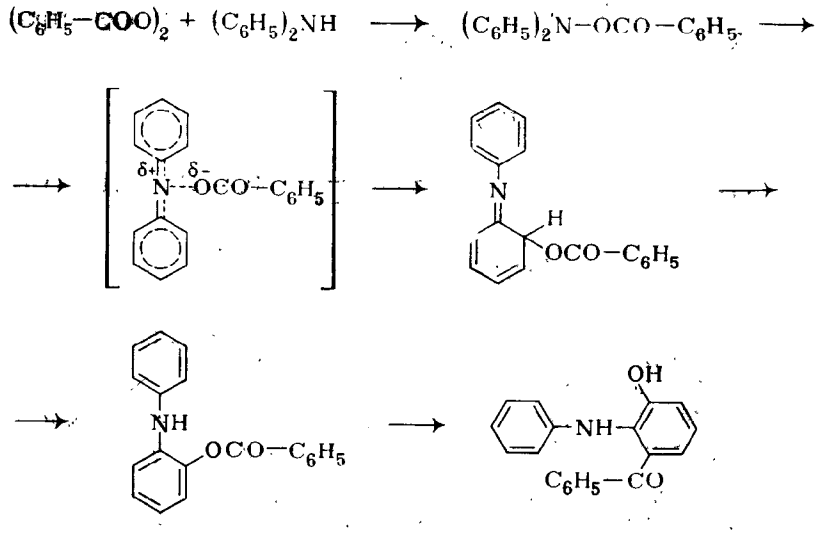
При взаимодействии бензоилперекиси с анилином в бензоле образуются бензанилид, азобензол и небольшое количество *о*-оксибензанилида [65]. Реакция протекает по уравнению второго порядка с небольшой энергией активации (44,7 кДж/моль) [66].

Вторичные алифатические амины реагируют с бензоилперекисью с образованием *о*-бензоилгидроксиламинов и бензойной

кислоты [67, с. 467]. Реакции тоже протекают по уравнению второго порядка и с низкой энергией активации (43,9—61,9 кДж/моль) [68]. Исследования взаимодействия бензоилперекиси и вторичного амина [69] позволяют предположить, что реакция идет через полярное промежуточное состояние [70]:



При взаимодействии дифениламина с бензоилперекисью получен оксибензанилид [70]. Реакция изучена с помощью изотопа ^{18}O, введенного в карбонильный кислород перекиси. Начальная стадия состоит в образовании О-бензоил-N,N-дифенилгидроксиламина, превращающегося далее по ионному механизму:



Одним из доказательств ионного механизма является то, что при реакции ацетилперекиси с дифениламином получен идентичный *о*-оксифенилацетанилид, образование которого из *о*-ацетил-N,N-дифенилгидроксиламина (первоначального продукта реакции) по гомолитическому пути мало вероятно (ацетоксильные радикалы декарбоксилируются спонтанно).

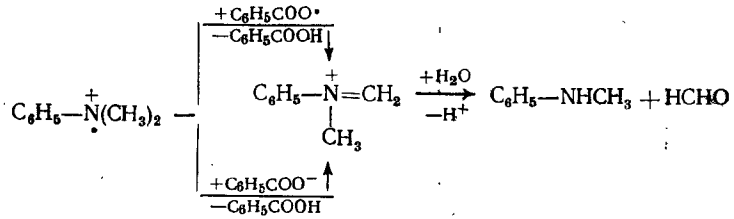
По-иному бензоилперекись реагирует с третичными аминами. Разложение ее в среде диметиланилина после некоторого индукционного периода идет бурно с образованием дифенила, бензойной кислоты, фенилбензоата и двуокиси углерода [71]. В хлороформе основными продуктами являются бензойная кислота (получена с

теоретическим выходом), монометиланилин, формальдегид и небольшие количества *n*-бензоилоксиметиланилина [72]. Скорость реакции уменьшается с введением окиси азота или каких-либо стабильных радикалов [73].

Система бензоилперекись+диметиланилин инициирует полимеризацию виниловых мономеров, причем инициирование осуществляют бензоатные радикалы [65]. Это можно объяснить схемой [65], которая включает стадии первоначального образования четвертичного производного гидроксиламина и его последующего гомолитического разложения на аминиевый катион-радикал и бензоатный радикал:

$$C_6H_5{-}N(CH_3)_2 + (C_6H_5{-}COO)_2 \longrightarrow C_6H_5{-}\overset{+}{N}(CH_3)_2{-}OCO{-}C_6H_5 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5{-}\overset{+}{N}(CH_3)_2 + {\cdot}OCO{-}C_6H_5 + {}^{-}OCO{-}C_6H_5$$

Процесс деалкилирования может быть обусловлен как отрывом водорода от аминиевого катион-радикала, так и нерадикальным процессом — потерей протона [67, с. 461]:



Радикалообразование в системе бензоилперекись+третичный амин (или аминоспирт) широко использовано при полимеризации виниловых мономеров [74].

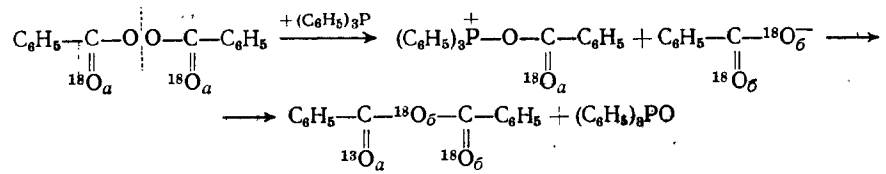
При взаимодействии бензоилперекиси с енаминами происходит замещение аллильного атома водорода на бензоильную группу [75].

При реакции бензоилперекиси с основаниями Шиффа [76] также происходит замещение атома водорода в фрагменте —CH=N— на бензоилоксигруппу:

$$C_6H_5{-}CH{=}NR + (C_6H_5{-}COO)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5{-}\underset{\displaystyle OCO{-}C_6H_5}{\underset{|}{C}}{=}NR + C_6H_5{-}CONHR + C_6H_5{-}COOH$$

При взаимодействии ацилперекисей с фосфитами образуются окиси фосфитов и ангидриды кислот; в случае несимметричных перекисей ацилов получают смешанные ангидриды. Взаимодействие проходит по тому атому O перекисной групы, у которого меньше электронная плотность [77, с. 201]. Реакция протекает

по ионному механизму, предложенному в работе [78] и подтвержденному методом меченых атомов [79]:

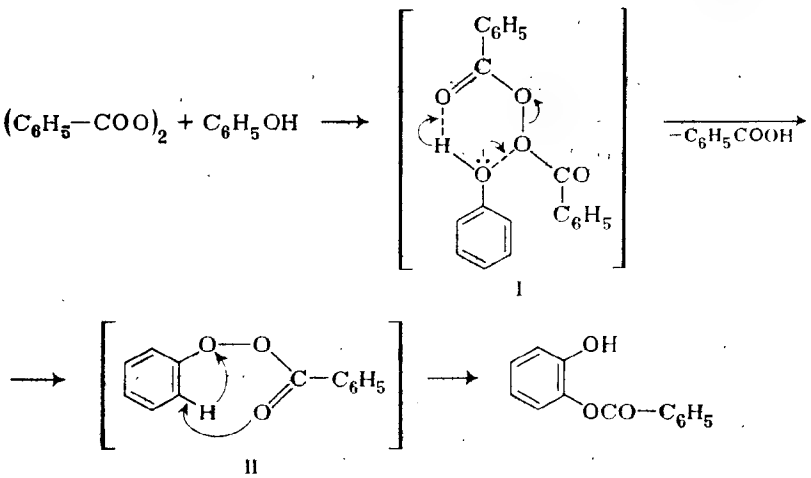


В атоме $O_а$ изотопная метка вдвое больше, чем в атоме $O_б$

Происходит нуклеофильная атака кислорода перекисной группы атомами P. Этой реакции способствуют более легкая поляризуемость атома P по сравнению с атомом N и, возможно, d_π—p_π-сопряжение, снижающее энергию переходного состояния [64, с. 262].

При взаимодействии ацилперекисей с сульфидами образуются сульфоксиды. Алифатические сульфиды реагируют с бензоилперекисью быстрее, чем ароматические [80]. Реакция протекает, как и для фосфитов, по гетеролитическому механизму [81].

Гетеролитическим механизмом объясняют также взаимодействие бензоилперекиси с феноламі [82]:



Исследование записанной перегруппировки методом меченых атомов позволило предположить наличие в переходном состоянии II ассоциированной пары ионов [70].

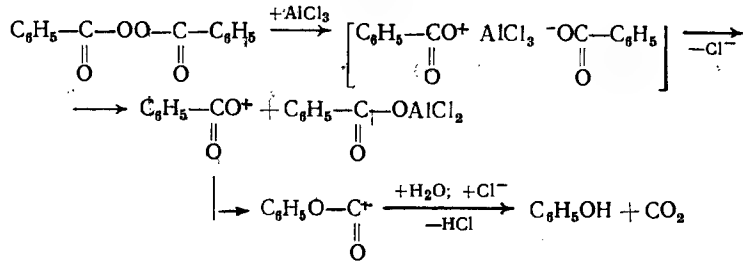
Разложение перекисей ацилов происходит также под действием кислот Льюиса [83, с. 301]. Одним из продуктов разложения бензоил-, ацетилбензоил- и бензоилнитробензоилперекиси

Таблица 18. **Реакции перекиси бензоила (ПБ) и перекиси ацетилбензоила (ПАБ) с органическими производными олова, свинца и кремния в отсутствие кислорода воздуха при 95—97 °С**

Взято в реакцию, моль	Время реакции ч	Получено продуктов, моль на 1 моль перекиси				
		CO_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	n-C_4H_{10}	другие продукты
0,010 ПБ, 0,20 $(C_2H_5)_4Sn$	16	0,20	—	0,26	0,55	0,02	0,66 $(C_2H_5)_3SnOCOC_6H_5$, 0,37 $(C_2H_5)_2Sn(OCOC_6H_5)_2$
0,015 ПБ, 0,15 $(C_2H_5)_3SnCl$	16	0,14	—	0,45	0,37	0,01	0,76 $(C_2H_5)_2Sn(OCOC_6H_5)_2$, 0,63 $(C_2H_5)_2SnCl_2$
0,015 ПБ, 0,16 $(C_2H_5)_3SnBr$	16	0,15	—	0,44	0,24	0,01	0,71 $(C_2H_5)_2Sn(OCOC_6H_5)_2$, 0,50 $(C_2H_5)_2SnBr_2$
0,010 ПБ, 0,044 $(C_2H_5)_3SnOCOC_6H_5$	16	0,06	—	0,29	0,16	—	0,50 $(C_2H_5)_2Sn(OCOC_6H_5)_2$, 0,29 $C_2H_5OCOC_2H_5$
0,015 ПАБ, 0,23 $(C_2H_5)_4Sn$	5,5*	0,61	0,48	0,13	0,54	0,02	0,42 $(C_2H_5)_3SnOCOCH_3$, 0,43 $(C_2H_5)_3SnOCOC_6H_5$
0,010 ПАБ, 0,16 $(C_2H_5)_3SnCl$	4,0*	0,58	0,42	0,38	0,40	0,02	0,34 $(C_2H_5)Sn(OCOC_6H_5)_2$, 0,34 $(C_2H_5)_2SnCl_2$
0,005 ПБ, 0,10 $(C_2H_5)_4Pb$	3,5*	0,04	—	0,92	0,38	0,26	0,60 $(C_2H_5)_3PbOCOC_6H_5$
0,010 ПБ, 0,17 $(C_2H_5)_4Si$	16	1,18	—	—	—	—	0,90 C_6H_6, 0,53 C_6H_5COOH, 0,33 $C_{16}H_{38}Si_2$
0,0125 ПАБ, 0,20 $(C_2H_5)_4Si$	8*	1,34	0,82	—	—	—	0,78 C_6H_6, 0,23 C_6H_5COOH, 0,33 $C_{16}H_{38}Si_2$
0,015 ПБ, 0,20 $(C_2H_5)_3SiH$	16	0,63	—	0,07	0,08	Следы	1,18 C_6H_5COOH, 0,60 $(C_2H_5)_3SiOCOC_6H_5$

* При 80—97 °С. ** При 80 °С.

является фенол. Его образование объясняется ионным механизмом



Окислительно-восстановительные реакции перекисей ацилов с металлами и их солями описаны в обзоре [44]. Реакции с металлами делят на три группы.

1. Реакции с переходом двух электронов от металла (Na, Zn, Hg) и образованием солей, протекающие без участия растворителя:

$$(C_6H_5—COO)_2 + Zn \longrightarrow 2C_6H_5—COO^- + Zn^{2+}$$

2. Реакции с переходом одного электрона от металла (Cu, Ni, Fe, Ag)

$$(RCOO)_2 + Me \longrightarrow RCOO^- + Me^+ + RCOO\cdot$$

когда образующиеся радикалы реагируют с растворителем.

3. Окислительно-восстановительные реакции перекисей с растворителем, катализируемые металлом; сам металл (Pt) не принимает участия в образовании солей.

Реакции ацилперекисей с элементоорганическими соединениями описаны в работе [84]. Механизм взаимодействия ацилперекисей, например, с тетраэтилсвинцом, тетраэтилоловом и тетраэтилкремнием зависит от природы центрального атома (Pb, Sn, Si), образующего элементоорганическое соединение (табл. 18). Введение в тетраэтилолово вместо этильной группы хлора, брома и бензоатной группы не отражается на механизме реакций с бензоилперекисью [83, с. 298]. Образующиеся при разложении этой перекиси бензоатные радикалы вытесняют этильные:

$$C_6H_5—COO\cdot + (C_2H_5)_3SnX \longrightarrow (C_2H_5)_2SnX(OCOC_6H_5) + \cdot C_2H_5$$
$$X = Cl,\ Br \text{ или } C_2H_5COO$$

При X=Cl и Br происходит диспропорционирование образующегося оловоорганического соединения:

$$2(C_2H_5)_2SnX(OCOC_2H_5) \longrightarrow (C_2H_5)_2SnX_2 + (C_2H_5)_2Sn(OCOC_6H_5)_2$$

При реакциях перекисей ацилов с элементоорганическими соединениями, имеющими связи гетероэлемент — гетероэлемент, есть некоторые особенности [85, с. 247]. Бензоилперекись (как и другие ацильные перекиси) реагируют с гексаэтилдистаннаном и гексаэтилплюмбаном с разрывом связи Me—Me. Идентично реагируют соединения с группировками, подобными Ge—Hg—Ge. Реак-

ции идут в мягких условиях (при 5—7 °С) и заканчиваются за 5—10 мин:

$$(C_6H_5—COO)_2 + (C_2H_5)_3Ge—Hg—Ge(C_2H_5)_3 \longrightarrow Hg + 2(C_2H_5)_3Ge—OCOC_6H_5$$

Аналогично реагируют бис(триэтилсилил)ртуть, трис(триэтилгермил)висмут, трис(триэтилгермил)сурьма и их аналоги. Предполагается скрыторадикальный механизм этих реакций с промежуточным образованием циклических комплексов:

$$(C_6H_5COO)_2 + [(C_2H_5)_3Ge]_2Hg \longrightarrow (C_2H_5)_3Ge—Hg—Ge(C_2H_5)_3$$

$$C_6H_5CO—O \quad\quad O—COC_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$Hg + 2(C_2H_5)_3Ge—OCOC_6H_5$$

Реакции ацилперекисей с триалкилалюминием идут с образованием свободных радикалов, и эти системы применяют для инициирования полимеризации полярных мономеров [85, с. 256].

Кроме изложенных реакций, происходящих с разрывом О—О-связи, идут также реакции с сохранением связи О—О. Из-за малой стабильности перекисей ацилов для них известно меньшее число реакций, идущих с сохранением перекисной связи.

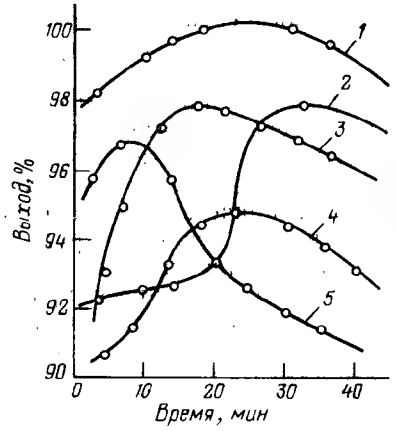


Рис. 16. Изменение выхода нитропроизводных при нитровании перекиси бензоила азотной кислотой разной концентрации:

1 — 96,6%; *2* — 93,8%; *3* — 94,1%; *4* — 98,5%; *5* — 97,4%.

Электрофильное замещение в ацилперекисях, содержащих ароматическое кольцо, изучено на примере нитрования. В литературе имеются сведения [2, 86] о нитровании перекиси бензоила азотной кислотой и смесью азотной и серной кислот в соотношении 1 : 1.

При нитровании использовали и концентрированную азотную кислоту, обрабатывая ею перекиси бензоила, бутирилбензоила, ацетил-*п*-толуила, ацетил-*п*-хлорбензоила, ацетил-*п*-бромбензоила, ацетил-*п*-метоксибензоила, бензоил-*п*-бромбензоила. При этом получены соответствующие *м*-нитросоединения и *м,м'*-динитросоединения. Оптимальные условия нитрования: 0—5 °С и мольное соотношение перекись : кислота = 1 : 10.

Нитрование ацилперекисей [85, с. 96] существенно зависит от концентрации азотной кислоты и содержания в ней окислов азота [91]. Азотная кислота 60%-ной концентрации и ниже вызывает взрывоподобное разложение бензоилперекиси. Азотная кислота плотностью 1,51 г/см³ с 4,65% окислов азота также приводит к деструкции перекиси, и этот процесс удается лишь частично уменьшить, применяя инертный растворитель.

Нитрование лучше проводить 94—97%-ной азотной кислотой (рис. 16) [92, с. 550—557]. По выходу ди-*м*-нитробензоилперекиси во времени можно судить, что взаимодействие перекисей с азотной кислотой идет по двум конкурирующим реакциям: нитрования и разложения. Ввиду высокой скорости нитрования выход нитропроизводного высок уже через 5 мин, и в первый момент (восходящие ветви кривых) нитрование в ароматическое ядро значительно преобладает над разложением. Однако через определенное время из-за кислотно-гетеролитического разложения перекисей в условиях нитрования выход нитропроизводного снижается (нисходящие ветви кривых).

Интересно, что если при нитровании бензойной кислоты получается смесь изомеров в соотношении 80,2% *мета*-изомера, 18,5% *орто*-изомера и 1,3% *пара*-изомера, то в случае нитрования перекисей ацилов обнаружен только *мета*-изомер.

Алифатическая часть молекулы перекиси или ароматическая часть, содержащая заместитель второго рода, при нитровании не изменяется.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРЕКИСЕЙ АЦИЛОВ

Технологию получения перекисей ацилов опишем на примере перекиси лаурила — широко применяемого инициатора полимеризации этилена, стирола, винилхлорида и других мономеров.

Промышленное производство перекиси лаурила основано на использовании хлорангидрида лауриновой кислоты и перекиси натрия:

$$2CH_3—(CH_2)_{10}—COCl + Na_2O_2 \longrightarrow [CH_3—(CH_2)_{10}—COO]_2 + 2NaCl$$

Хлорангидрид получают, обрабатывая лауриновую кислоту избытком треххлористого фосфора. Перекись натрия используют в виде водного раствора, который приготавливают, смешивая эквимольные количества едкого натра и перекиси водорода. В качестве диспергирующего агента применяют метилэтилкетон или поверхностно-активные вещества (типол, тергитол, лаурокс, стеарокс).

На рис. 17 представлена технологическая схема получения перекиси лаурила. В подогретый паром реактор *5* загружают из мерника *1* лауриновую кислоту, а затем при постоянном перемешивании в течение 45 мин дозируют из мерника *2* треххлористый фосфор, взятый с 50%-ным избытком от стехиометрического количества. Температура реакционной массы автоматически поддерживается на уровне 48—52 °С — регулированием подачи PCl_3 и расхода пара в рубашку реактора. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч, а затем выдерживают еще 4 ч при 48—52 °С без перемешивания. Нижний слой, содержащий в основном

фосфористую кислоту, отделяют, а хлорангидрид лауриновой кислоты охлаждают до 25 °С и направляют на синтез перекиси.

Параллельно с синтезом хлорангидрида в реакторе *11* приготавливают водный раствор перекиси натрия. С этой целью к к охлажденному до 2—4 °С 13%-ному раствору NaOH из мерника 7 добавляют эквивалентное количество 30%-ной перекиси водорода. Температура при этом не должна превышать 4—6 °С. После 5 мин перемешивания к полученному раствору добавляют расчетное количество хлорангидрида, медленно повышая температуру с 4—6 до 14—16 °С. Такой режим обеспечивают подачей в реакционную массу тонкоизмельченного льда. После этого смесь подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 1,5—3. Для гранулирования продукта подогревают реакционную массу при перемешивании до 48—52 °С. После охлаждения гранулы всплывают. Их отделяют от маточного раствора, промывают щелочью, раствором кислоты и водой. После сушки продукт расфасовывают в полиэтиленовые мешки.

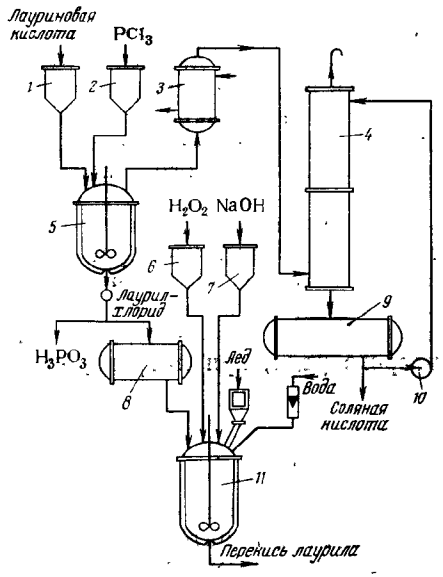


Рис. 17. Технологическая схема производства перекиси лаурила:

1, 2, 6, 7 — мерники; *3* — теплообменник; *4* — абсорбер; *5, 11* — реакторы; *8, 9* — емкости; *10* — насос.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРЕКИСЕЙ АЦИЛОВ

По степени пожароопасности производство перекисей ацилов относится к категории А, а по взрывоопасности — к классу В-1а. Нижний предел взрываемости пыли, например, перекиси лаурила составляет 5—20 г/м³. Основное технологическое оборудование имеет аварийную сигнализацию и систему автоблокировки.

При производстве перекисей ацилов нельзя допускать контакта получаемых продуктов с солями тяжелых металлов и окислами железа и попадания в них загрязнений, чтобы избежать разложения перекисей, протекающего с большим тепловым эффектом, и самовозгорания. Горение обычно идет интенсивно, с разбрызгиванием горящей перекиси.

При возгорании перекисей эффективнее применять огнетушители с твердой углекислотой. Перекиси ацилов — высокочувствительные к удару и трению вещества. Так, даже более высокомолекулярная, чем перекись бензоила, перекись лаурила легко взрывает при ударе (более 5 кгс·м) и трении (более 36 кгс). Температура экзотермического разложения перекиси лаурила ≈54 °С. С понижением молекулярной массы перекисей взрывоопасность возрастает. Следует отметить высокую токсичность перекисей ацилов. При вдыхании их паров появляется головная боль, при попадании на кожу — ее раздражение; при попадании в глаза возможно их поражение.

Работать с перекисями ацилов необходимо в респираторе, резиновых перчатках и очках, плотно прилегающих к лицу. В случае повышенной концентрации перекиси в производственном помещении применяют противогаз марки БКФ. Предельно допустимая концентрация перекиси лаурила в производственном помещении 100 мг/м³.

При попадании ацилперекисей в глаза необходимо промыть их 2%-ным раствором бикарбоната натрия, а затем проточной водой в течение 15 мин и обратиться к врачу. При попадании на кожу необходимо тщательно промыть пораженное место водой с мылом.

Транспортирование и хранение описаны на примере перекиси лаурила. Перекись упаковывают в полиэтиленовые мешки (пленка толщиной 0,2 мм); верх мешка заваривают и помещают в барабан из тонколистовой оцинкованной стали емкостью 50 л. Барабаны перевозят в крытых вагонах или в специально оборудованных автомашинах, надежно закрепленными во избежание падения. Максимальное количество перекиси, перевозимое на одной автомашине, не должно превышать 5 т, а скорость машины не должна превышать 15 км/ч.

Перекись хранят в специальном закрытом складе при температуре не выше 28 °С, отдельно от других веществ и только в первоначальной упаковке предприятия-поставщика. Общее количество перекиси в одном здании не должно превышать 120 т. Категорически запрещается открывать барабаны с перекисью во время погрузки, транспортирования и выгрузки. Если в одном барабане началось разложение перекиси (барабан задымит), его выносят из отсека и заливают большим количеством воды до полного охлаждения содержащегося в нем продукта с целью прекращения разложения. Срок хранения перекиси в барабане 12 месяцев.

Контроль за качеством перекиси осуществляют, определяя в ней содержание основного вещества.

Реактивы: ледяная уксусная кислота, х. ч. (ГОСТ 61—69); хлороформ (ГОСТ 3160—51); иодистый натрий, насыщенный водный раствор (ГОСТ 3422—66); треххлористое железо (ГОСТ 4147—65), для приготовления которого 0,25 г $FeCl_3$ растворяют в 250 мл ледяной уксусной кислоты и перед анализом разбавляют этой кислотой до соотношения 1 : 200; серноватистокислый натрий, ч. д. а. (ГОСТ 4215—66), 0,1 н. раствор; крахмал, ч. (ГОСТ 10163—62), 1%-ный раствор; двуокись углерода из баллона; сухой лед (ГОСТ 12162—66) или азот (ГОСТ 8293—59); дистиллированная вода (ГОСТ 6709—72).

Методика определения. Навеску перекиси (≈0,42 г), взвешенную в бюксе с точностью до $2 \cdot 10^{-4}$ г, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл со шлифом, приливают 10 мл хлороформа и вытесняют воздух из колбы, продувая

двуокисью углерода или азотом в течение 1—2 мин (можно вместо продувки внести в колбу кусочки сухого льда). Затем приливают последовательно 2 мл раствора иодистого натрия и 15 мл раствора треххлористого железа в уксусной кислоте, не прекращая продувать колбу инертным газом. Колбу закрывают пробкой, встряхивают и помещают в темное место на 30 мин. Затем добавляют 50 мл дистиллированной воды и титруют выделившийся иод тиосульфатом натрия, добавляя в конце титрования несколько капель раствора крахмала. В тех же условиях проводят «холостой» опыт.

Содержание основного вещества (X) и активного кислорода (X_1) рассчитывают по формулам (в % мольн.):

$$X = \frac{(A-B)\,0,1K \cdot 199 \cdot 100}{1000q}$$

$$X_1 = \frac{(A-B)\,0,1K \cdot 8 \cdot 100}{1000q}$$

где A — количество 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованное на титрование рабочей пробы, мл;

B — количество 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованное на титрование «холостой» пробы, мл;

0,1 — нормальность раствора $Na_2S_2O_3$;

K — фактор 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

199 — эквивалентная масса перекиси лаурила;

8 — эквивалентная масса кислорода;

q — навеска перекиси, г.

Допускается расхождение между параллельными определеннями не более 0,5% (масс.).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Былина Г. С. и др.*, Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 2237—2242.
2. *Ольдекоп Ю. А. и др.*, Ж. орг. хим., 1968, т. 4, с. 585—587.
3. *Брель А. К. и др.*, авт. свид. № 522181 (1976); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товари. знаки, 1976, № 27.
4. *Иванчев С. С. и др.*, Ж. орг. хим., 1970, т. 6, с. 1585—1588.
5. *Silbert L. S. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 2364—2367.
6. *Greene F. D. e. a.*, J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 2168—2171.
7. *Staab H. A. e. a.*, Chem. Ber., 1965, B. 98, S. 1122—1127.
8. *Goldschmidt S. e. a.*, Ann., 1952, B. 577, S. 153—179.
9. *Kharasch M. S. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1941, v. 63, № 2, p. 526—528.
10. *Kochi J. K. e. a.*, J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1134—1141.
11. *Антоновский В. Л. и др.*, Хим. пром., 1967, № 1, с. 29.
12. *Goldschmidt S. e. a.*, Chem. Ber., 1954, B. 87, S. 956—963.
13. *Cooper W.*, J. Chem. Soc., 1951, p. 3106—3113.
14. Пат. США 3502701 (1970).
15. Англ. пат. 901041 (1962).
16. *Ольдекоп Ю. А., Былина Г. С.*, авт. свид. № 170952 (1965); Бюлл. изобр. и товарн. знаков, 1965, № 10.
17. Проблемы получения полупродуктов органического синтеза. М., «Наука», 1967. 132 с.
18. *Ольдекоп Ю. А. и др.*, Ж. орг. хим., 1968, т. 4, с. 585—587.
19. *Ольдекоп Ю. А., Былина Г. С., Ельницкий А. И.*, авт. свид. № 164275 (1964); Бюлл. изобр. и товарн. знаков, 1964, № 15.
20. *Hesling A. L. e. a.*, Rec. trav. chim., 1966, v. 85, p. 75—85.
21. *Schroeder C. e. a.*, Bull. soc. chim. France, 1964, p. 542—545.
22. *Ogata Y. e. a.*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 38, p. 838—841.
23. *Cadogan J. I. G.*, J. Chem. Soc., 1959, p. 2844—2846.
24. *Литинский А. О. и др.*; Теорет. и экспер. хим., 1973, т. 9, вып. 5, с. 692—696.

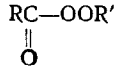
25. *Осипов О. А., Минкин В. И.* Справочник по дипольным моментам. М., «Высшая школа», 1965. 414 с.
26. *Иванчев С. С. и др.*, Ж. физ. хим., 1965, т. 39, с. 1900—1905.
27. *Lamb R. C. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 17, p. 3928—3935.
28. Шестая Всесоюзная конференция по химии органических перекисных соединений. Под ред. Р. В. Кучера. Донецк. Изд. АН СССР. 1976. 160 с.
29. *Taylor J. W. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 15, p. 3650—3651.
30. *Levy M. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5981—5985.
31. *Hartman P. F. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 2416—2419.
32. *Detar D. F. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 122—126.
33. *Smid J. e. a.*, J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 432—437.
34. *Swain C. G. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 5313—5319.
35. *Gelissen H. e. a.*, Ber., 1925, B. 58, S. 2396—2399.
36. *Farmer E. H. e. a.*, J. Chem. Soc., 1942, p. 513—519.
37. *Hermans P. e. a.*, J. Polymer Sci., 1946, v. 1, p. 407—418.
38. *Ayrey G. e. a.*, J. Polymer Sci., 1959, v. 36, p. 41—54.
39. *Eliel E. G. e. a.*, J. Org. Chem., 1957, v. 22, p. 859—860.
40. *Gelissen H. e. a.*, Ber., 1925, B. 58, S. 285—294.
41. *Dannley R. G. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1588—1590.
42. *Разуваев Г. А., Затеев Б. Г.*, Ж. орг. хим., 1963, т. 33, с. 673—676.
43. *Detar D. F. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 4296—4301.
44. *Ольдекоп Ю. А., Майер Н. А.* В кн.: Сборник научных работ АН БССР. Минск. Изд. АН БССР. 1961, вып. 9, с. 138—217.
45. *Böeseken J. e. a.*, Rec. trav. chim., 1924, v. 43, p. 869—871.
46. *Hey D. H. e. a.*, J. Chem. Soc., 1960, p. 79—88.
47. *Кибальникова Р. И., Шрейберт А. И.* В кн.: Функциональные органические соединения и полимеры. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград, «Волгоградская правда», 1975, с. 40—45.
48. *Hammond C. S. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 4711—4715.
49. *Asahara Teruzo e. a.*, Japan Chem. Soc., 1964, v. 3, p. 11.
50. *Kharasch M. S. e. a.*, J. Org. Chem., 1951, v. 16, p. 905—913.
51. *Рафиков С. Р., Кудинова В. С.*, ДАН СССР, 1952, т. 87, с. 987—990.
52. *Разуваев Г. А., Латяева З. Н.*, Ж. общ. хим., 1956, т. 26, с. 1986—1991.
53. *Шушунов В. А. и др.*, Ж. физ. хим., 1957, т. 31, с. 1203—1209.
54. *Разуваев Г. А., Морыганов Б. Н., Волкова А. С.*, Ж. общ. хим., 1955, т. 25, с. 495—499.
55. *Fry A. e. a.*, Trans. Farad. Soc., 1953, v. 49, p. 1444—1451.
56. *Goldschmidt S. e. a.*, Ber., 1955, B. 88, S. 583—595.
57. *Денисов Е. Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., «Наука», 1971. 711 с.
58. *Szwarc M. e. a.*, J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 438—440.
59. *Leffler Y. E. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3713—3718.
60. *Гладышев Г. П. и др.*, ДАН СССР, 1966, т. 168, с. 1093—1095.
61. *Денисов Е. Т. и др.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 7, с. 1500—1503.
62. *Карпухин О. Н., Слободская Е. М.*, Усп. хим., 1973, т. 42, с. 391—422.
63. *Bevington Y. C. e. a.*, Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, p. 1340—1344.
64. *Победимский Д. Г.*, Усп. хим., 1971, т. 40, с. 254—276.
65. *Horner L. e. a.*, Liebig. Ann., 1950, B. 566, S. 69—84.
66. *Милютинская Р. И., Багдасарьян Х. С.*, Ж. физ. хим., 1960, т. 34, с. 405.
67. *Уоллинг Ч.* Свободные радикалы в растворе. Пер. с англ. Под ред. Г. А. Разуваева. М., Издатинлит. 1960. 531 с.
68. *Чалтыкян О. А. и др.*, Ж. физ. хим., 1958, т. 32, с. 2601—2607.
69. *Capp C. W. e. a.*, J. Chem. Soc., 1953, p. 4106—4109.
70. *Denney D. B. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 1389—1393.
71. *Horner L. e. a.*, Ber., 1953, B. 86, S. 1071—1072.
72. *Horner L. e. a.*, Ann., 1953, B. 579, S. 175—192.
73. *Hrabak F. e. a.*, Coll. Czech. Chem. Communs., 1965, v. 30, p. 573—584.
74. *Бейлерян Н. М.*, докт. дисс., Ереван, Гос. университет. 1974.
75. *Augustine R. L.* J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 581—582.

76. *Никишин Г. И., Каплан Е. П., Капустина Н. И.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 4, с. 936—937.
77. *Хадсон Р.* Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. Пер. с англ. Под ред. Э. В. Нифантьева. М., «Мир». 1967. 361 с.
78. *Horner L. e. a.*, Ann., 1955, B. 591, S. 138—152.
79. *Greenbaum M. A. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 2563—2565.
80. *Horner L. e. a.*, Ann., 1957, B. 602, S. 135—152.
81. *Horner L. e. a.*, Chem. Ber., 1962, B. 95, S. 2470—2484.
82. *Walling C. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 228—233.
83. Химия перекисных соединений. Под ред. И. И. Черняева и др. М., Изд. АН СССР. 1963. 313 с.
84. *Разуваев Г. А. и др.*, ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 618—621.
85 Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Под ред. Н. М. Эмануэля и др. М., «Химия». 1969. 495 с.
86. *Курдюков А. М. и др.*, авт. свид. № 189412 (1965); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1966, № 24.
87. *Ольдекоп Ю. А., Ельницкий А. П.*, Ж. орг. хим., 1965, т. 1, с. 876—878.
88. *Хардин А. П. и др.*, авт. свид. № 183767 (1966); Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1966, № 14.
89. *Антоновский В. Л.* Органические перекисные инициаторы. М., «Химия». 1972. 446 с.
90. *Шрейберт А. И. и др.*, Ж. орг. хим., 1968, т. 4, с. 1699—1704.
91. *Курдюков А. М. и др.* В кн.: Материалы научной коиференции. Т. 2. Химия и химическая техиология. Под ред. Н. В. Тябина. Волгоград. Нижие-Волжское книжиое изд-во. 1965, с. 111—114.
92. Научные труды Волгоградского политехнического института. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград, Нижне-Волжское книжное изд. 1967. 903 с.

ГЛАВА 4

ПЕРЭФИРЫ

К перэфирам относятся соединения, содержащие ацильную и алкильную (или аралкильную) группы, соединенные с О—О-группой и имеющие общую формулу:

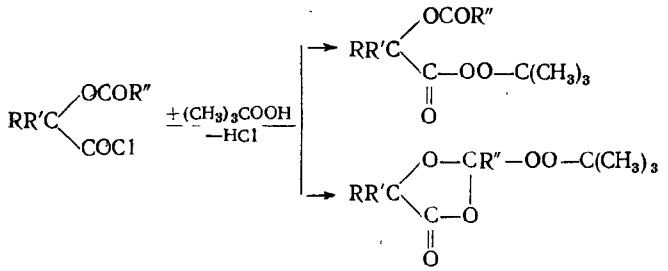


МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПЕРЭФИРОВ

Общим методом получения перэфиров является ацилирование гидроперекисей. Выбор ацилирующего агента (хлорангидриды, ангидриды, кислоты и др.) во многом определяется свойствами получаемого перэфира [1—8].

Ацилирование гидроперекисей хлорангидридами кислот проводят в присутствии водной щелочи и в пиридине.

Хлорангидриды α-ацилоксикарбоновых кислот реагируют с гидроперекисями *трет*-бутила и *трет*-амила по двум направлениям [3]:



R и R′ — Alk; R″ — Alk, Ar или $ArCH_2$

В определенных условиях (применение объемистого основания, например, 2,6-лутидина, или удаление HCl током азота) вместо перэфира образуется 2,5,5-тризамещенный 2-*трет*-алкилперокси-1,3-диоксоланон-4 (новый класс высокотемпературных инициаторов): при $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$ и $R''=C_3H_7$ $\tau_{1/2}=40$ мин при 172 °С. При синтезе термически нестабильных перэфиров реакцию ведут в присутствии пиридина при низкой температуре (от минус 2 до 5 °С) в органическом растворителе (пентан, диэтиловый эфир) [4].

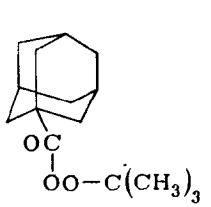
Гидроперекиси, легко разлагающиеся под действием кислот и ацилируемые с трудом, сначала переводят в соли (обычно натриевые), затем суспендируют соли в органическом растворителе (метиленхлорид, четыреххлористый углерод, гексан, диэтиловый эфир) и при охлаждении обрабатывают хлорангидридом кислоты [5—7]. Так в метиленхлориде с выходом 56% получен *трет*-бутилтрифенилперацетат (т. пл. 61—64 °С) [6]:

$$(C_6H_5)_3C{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}Cl + (CH_3)_3COONa \xrightarrow[-NaCl]{} (C_6H_5)_3C{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OO{-}C(CH_3)_3$$

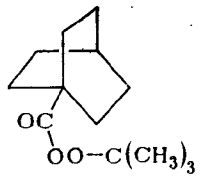
Этот перэфир не удается получить из хлорангидрида и гидроперекиси в присутствии пиридина.

Разнообразные перэфиры *н*-масляной кислоты (*трет*-бутил-, *трет*-амил-, диметилэтинилметил-, кумил-, *п*-хлор, *п*-бром- и *п*-нитрокумил-) получены из соответствующих натриевых солей гидроперекисей и хлорангидрида *н*-масляной кислоты в четыреххлористом углероде при 0—5 °С. Эти перэфиры представляют собой бесцветные жидкости, за исключением слегка желтоватых нитропроизводных [7, 8]. Выход перэфиров акриловой, метакриловой, ундециленовой и пропионовой кислот, полученных указанным методом, составляет 70—75% [9, с. 64].

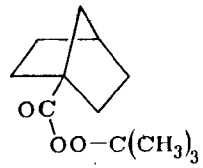
Таким же образом получены *трет*-бутиловые перэфиры 1-адамантанкарбоновой (А), 1-бицикло[2,2,2]октилкарбоновой (Б) и 1-норборнилкарбоновой (В) кислот [10]:



А



Б



В

Перэфир А — твердое вещество (т. пл. 27—28,5 °С), перэфиры Б и В — маслообразные жидкости.

Недостатком данного метода синтеза перэфиров является трудность (в ряде случаев) получения соли гидроперекиси. Заслуживает внимания синтез перэфиров непосредственно из гидроперекисей и хлорангидридов с удалением хлористого водорода в вакууме [11].

Ацилирование гидроперекисей ангидридами кислот обычно применяют для получения перэфиров муравьиной [12] и уксусной [13] кислот. Кроме этого, используют ангидриды дикарбоновых кислот [14].

Ацилирование гидроперекиси *трет*-бутила в эквимольной смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида ускоряется в присутствии ацетатов натрия и кобальта, и также хлоридов лития и железа [13, с. 295]:

Добавленная соль	$k \cdot 10^4$, с$^{-1}$	Добавленная соль	$k \cdot 10^4$, с$^{-1}$
Без добавки	0,6	LiCl	2,9
$CH_3-COONa$	2,0	$FeCl_3$	2,0
$(CH_3-COO)_2Co$	2,9		

Ацилирование ускоряется и под влиянием минеральных кислот: серная кислота более чем в 100 раз (при 70 °С) ускоряет ацилирование гидроперекисей уксусным ангидридом; резко ускоряет ацилирование и добавка 1—2% хлорной кислоты [9, с. 300—304]. Ацилирование бензойным ангидридом в присутствии минеральных кислот идет с малыми скоростями.

Был предложен такой механизм ацилирования гидроперекисей с участием ацилий-катиона [9, с. 303]:

$$CH_3-\overset{+}{C}O + 2CH_3-COOH + ROOH \longrightarrow CH_3-CO-OOR + H^+ + 2CH_3-COOH$$

Гидроперекиси, легко разлагающиеся в кислых средах (гидроперекись кумила), необходимо ацилировать уксусным ангидридом в отсутствие кислоты. Например, 3-часовое нагревание гидроперекиси кумила (ее начальная концентрация 0,1 моль/л) в уксусном ангидриде при 70 °С дает перэфир с выходом 30% [13].

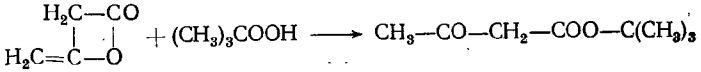
Ацилирование гидроперекисей карбоновыми кислотами идет легче в случае наиболее сильной кислоты — муравьиной. Образующуюся воду отгоняют в виде азеотропной смеси с петролейным эфиром [15]. Реакция других карбоновых кислот с гидроперекисью возможна только в присутствии минеральной кислоты. Из исследованных катализаторов (H_2SO_4, $HClO_4$, катионит КУ-2) наиболее эффективной оказалась хлорная кислота (табл. 19) [16]. Для связывания выделяющейся воды добавляют $CuCl_2$, $MgSO_4$ или B_2O_3, причем лучшим осушителем оказался B_2O_3.

Таблица 19. **Получение *трет*-бутилперкапроната ацилированием гидроперекиси *трет*-бутила капроновой кислотой [16]**

Условия реакции: мольное соотношение кислота : перекись = 1 : 1,25; температура 45 °С; время синтеза 3 ч; 0,5 моль B_2O_3 на 1 моль гидроперекиси

Катализатор	Концентрация катализатора, моль/л	Выход перэфира, %	Степень разложения перекисного соединения, %
HCl	0,027	14,0	—
КУ-2	0,027	31,0	—
$HClO_4$	0,045	69,0	—
	0,070	75,0	—
H_2SO_4	0,220	74,5	10,8
	0,330	62,5	34,8

Ацилирование гидроперекисей можно проводить **имидазолидами кислот** [17, 18] и **кетенами** [19]. Из дикетена и гидроперекиси *трет*-бутила получен перэфир ацетоуксусной кислоты:



Этим методом получают перэфиры, чувствительные к действию кислот и оснований.

СВОЙСТВА ПЕРЭФИРОВ

Сочетание в молекуле перэфира перацильной и пералкильной групп приводит к тому, что эти соединения занимают промежуточное положение между перекисями алкилов и ацилов. Заряды на атомах кислорода О—О-группы различны (табл. 20); заряд на кислороде, связанном с ацильной группой (O_α), близок к заряду на перекисных кислородах ацилперекиси, а заряд на кислороде, связанном с алкильным радикалом (O_β), почти такой же, как в перекиси алкила [20]. Это приводит к полярности О—О-связи. Полярность значительно меняется под влиянием заместителей, что сказывается на свойствах перэфира и приводит к еще большему (по сравнению с ацильными перекисями) влиянию среды на их термическое разложение.

В зависимости от структуры перэфиров и условий разложение их может идти по гомолитическому или гетеролитическому механизму [21]. Разложение перэфиров, полученных из первичных и из вторичных гидроперекисей, идет со значительными скоростями уже при комнатной температуре с образованием кислоты и карбонильного соединения [21]:

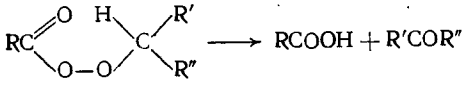
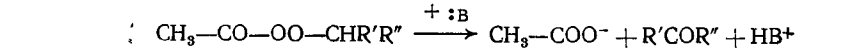


Таблица 20. **Заряды на атомах, заселенность связей и энергия молекулярных орбиталей перэфиров**

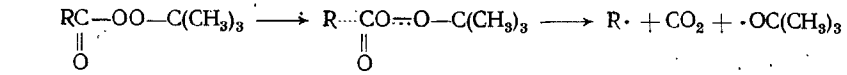
Структура	$Q(O_\alpha)$; $Q(O_\beta)$	$P_{O\text{-}O}$	$Q(C)$; $Q(^*C)$	$Q(CO_\alpha)$: $Q(^*CO_\beta)$	$E_{ВЗО}$, эВ
$CH_3—O_\alpha O_\beta—{}^*CH_3$	—0,126; —0,126	0,152	0,133; 0,133	0,279; 0,279	5,84
$CH_3—C(=O)—O_\alpha O_\beta—{}^*C(=O)—CH_3$	—0,147; —0,147	0,156	0,381; 0,381	0,275; 0,275	3,36
$CH_3—C(=O)—O_\alpha O_\beta—{}^*CH_3$	—0,142; —0,127	0,154	0,381; —	0,279; —	3,84

Разложение под действием оснований может быть представлено как β-элиминирование:



Гомолиз по О—О-связи, например, *трет*-бутилпербензоата проходит при 60 °С в 40—50 раз быстрее, чем для *трет*-бутилперекиси, и примерно во столько же раз медленнее по сравнению с бензоилперекисью (растворитель — ароматический углеводород). В отличие от бензоилперекиси, для *трет*-бутилпербензоата индуцированный распад не характерен.

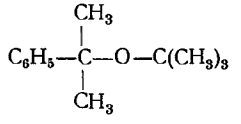
На скорость гомолитического разложения существенно влияет структура ацильного радикала в перацильном остатке (табл. 21) [22]. При переходе от *трет*-бутилперацетата (соединение 1) и *трет*-бутилпербензоата (2) к *трет*-бутилперфенилацетату (3) и его фенил- (4 и 5), винил- (8) и метилзамещенным (5 и 6) скорость разложения возрастает во много раз. Такое ускорение объясняется одновременным разрывом перекисной и углерод-углеродной связей с выделением двуокиси углерода и образованием свободных радикалов:



Подтверждением этого механизма термического разложения является теоретический выход двуокиси углерода. В качестве примера ниже приведен состав продуктов термического разложения *трет*-бутилфенилдиметилперацетата в хлорбензоле при 60 °С (в моль на 1 моль перэфира) [22]:

Двуокись углерода	0,99	*трет*-Бутил-α,α-диметилбензиловый эфир	0,17
трет-Бутиловый спирт	0,50	α-Метилстирол	0,11
Тетраметилдибензил	0,34	Кумол	0,06
Ацетон	0,25		

Кумильные радикалы, генерируемые при разложении, димеризуются в тетраметилдибензил $C_6H_5(CH_3)_2C—C(CH_3)_2C_6H_5$, диспропорционируют, давая кумол и α-метилстирол, и рекомбинируют с *трет*-бутоксильными радикалами, образуя *трет*-бутил-α,α-диметилбензиловый эфир:



трет-Бутоксильные радикалы дают *трет*-бутиловый спирт и ацетон.

Как видно из табл. 22, в рассмотренном там ряду перэфиров снижение энергии активации сопровождается уменьшением энтропии активации. Это связано с ограничением вращения в перэфирной группировке и возможностью расположения ее в одной плос-

Таблица 21. **Скорость термического разложения перэфиров $RCO—OO—C(CH_3)_3$ в хлорбензоле [22]**

№ соединения	R	$\tau_{1/2}$ при 60 °С, мин	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль·К)
1	CH_3	500 000	159,4	71,2
2	C_6H_5	30 000*	140,0	32,6
3	$C_6H_5—CH_2$	1 700	120,1	16,2
4	$(C_6H_5)_2CH$	26	101,5	—4,1
5	$(C_6H_5)_2C(CH_3)$	6	102,0	13,8
6	$C_6H_5—C(CH_3)_2$	12	118,8	24,2
7	$(CH_3)_3C$	300	123,9	54,4
8	$C_6H_5—CH(CH=CH_2)$	4	96,5	—4,6

* Разложение в *п*-хлортолуоле.

кости с π-электронной системой радикала R• в переходном состоянии. Указанное переходное состояние под влиянием заместителей становится полярным:

$$ArCH_2\cdots\overset{\delta+}{C}(=O)\cdots\overset{\delta-}{O}C(CH_3)_3$$

Зависимость логарифмов констант скоростей разложения замещенных *трет*-бутиловых эфиров перфенилуксусной кислоты от σ*-констант оказалась линейной [23, 24]. При переходе от *трет*-бутилперфенилацетата к *трет*-бутиловым эфирам арокси- и арилтиоперуксусных кислот гомолитический разрыв молекулы перэфира ускоряется [25]. Ускорение становится еще более значитель-

Таблица 22. **Кинетические параметры термического разложения *трет*-бутиловых эфиров алкоксиперуксусных кислот $ROCH_2—C(=O)—OO—C(CH_3)_3$ в этилбензоле при 40 °С**

R	$k\cdot10^4$, $с^{-1}$	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(К·моль)	R	$k\cdot10^4$, $с^{-1}$	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(К·моль)
CH_3	0,01	154,1	72,0	$(CH_3)_2CHO—CH_2$	4,28	96,4	5,8
$CH_3O—CH_2$	2,03	103,7	15,9	$(CH_3)_3CO—CH_2$	2,32	—	—
$C_2H_5O—CH_2$	2,89	102,5	13,4	$C_6H_5—CH_2—CH_2$	0,26	107,9	20,9

Таблица 23. **Идентифицированные продукты термического разложения перэфиров $ROCH_2—C(=O)—OO—C(CH_3)_3$ в этилбензоле при 40 °С [26]**

Продукты	Выход продуктов, моль на 1 моль перэфира		
	при R=CH_3	при R=C_2H_5	при R=C_3H_7
CH_4	0,05	0,03	0,06
$ROCH_3$	0,04	0,05	0,07
CO_2	0,78	0,82	0,78
$CH_3—CO—CH_3$	0,04	0,04	0,02
$(CH_3)_3COH$	0,54	0,51	0,41
$ROCH_2—CH_2OR$	0,03	0,07	0,00
$ROCH_2—OC(CH_3)_3$	0,48	0,38	0,20
$CH_3—CH(C_6H_5)—CH(C_6H_5)—CH_3$	0,12	0,11	0,13

ным для *трет*-бутиловых эфиров алкоксиперуксусных кислот (см. табл. 22) [26]. Высокая скорость разложения объясняется полярным эффектом заместителя на распределение зарядов в переходном состоянии.

Перэфиры могут быть источником и замещенных радикалов [26, 29]. Так, из *трет*-бутиловых эфиров алкоксиперуксусных кислот генерируются алкоксиметильные радикалы. Наблюдается также заметная рекомбинация радикалов $ROC\dot{H}_2$ в «клетке» растворителя с *трет*-бутоксирадикалами. Небольшая часть радикалов $ROC\dot{H}_2$ участвует в реакциях отрыва атома водорода от молекулы растворителя и подвергается димеризации с образованием диэфиров этиленгликоля (табл. 23).

Интересно проследить гомолитическое разложение перэфиров с перэфирной группой, соединенной с остатком алициклического углеводорода, и разложение перэфиров, у которых перэфирная группа находится у углерода в цикле.

На скорость гомолитического разложения *трет*-бутиловых перэфиров циклоалканкарбоновых кислот, в отличие от ионных реакций (например, нуклеофильного замещения галогена в галогенциклоалканах), эффект напряжения цикла сказывается в меньшей степени [27]. Это объясняется особенностью переходного состояния, образующегося при радикальном разрыве молекулы пероксиэфира: в переходном состоянии связь С—СО лишь слегка растягивается, а α-углеродный атом остается тетраэдрическим и его радикальный характер еще не развит.

Для перэфиров, содержащих перэфирную группу, связанную с узловым атомом би- и трициклического углеводорода, скорости термического разложения также различаются в меньшей степени,

Таблица 24. **Кинетические параметры термического разложения переэфиров RCO—OO—C(CH$_3$)$_3$ с перэфирной группой у узлового атома С цикла**

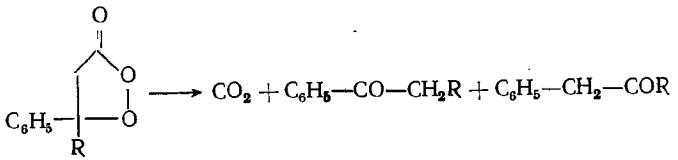
Концентрация перэфиров 0,01—0,5 моль на 1 моль кумола

Параметры	Перэфир 1	Перэфир 2	Перэфир 3
$k \cdot 10^4$, с$^{-1}$	0,54 (при 60 °С) 2,12 (при 70 °С) 1,99* (при 70 °С) 7,35 (при 80 °С) 7,05 (при 80 °С) 8,50** (при 80 °С)	0,51 (при 80 °С) 1,57** (при 90 °С) 1,67 (при 90 °С) 4,86 (при 100 °С) 4,66* (при 100 °С) 4,97 (при 100 °С)	0,46 (при 110 °С) 1,56 (при 120 °С) 1,63 (при 120 °С) 1,57 (при 120 °С) 2,79 (при 125 °С) 4,99 (при 130 °С)
$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	124,90	120,50	150,00
$\Delta S^{\neq}$, Дж/(К·моль)	46,50	11,10	62,00

* Концентрация перэфира 0,23—0,28 моль на 1 моль кумола.
** Добавлено 0,1 моль 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола.

чем скорости сольволиза соответствующих бромидов. Разложение, например, *трет*-бутилпероксиэфиров 1-адамантил- (1), 1-бицикло[2,2,2]октил- (2) и 1-норборнил- (3) карбоновых кислот в кумоле (табл. 24) идет по радикальному механизму, о чем свидетельствует состав продуктов разложения: из (1) при 70 °С получено 98% CO_2, 24% ацетона, 75% *трет*-бутилового спирта и 51% адамантана; из (2) выход CO_2 составляет 98%; из (3) выход CO_2 равен 92% и выход норборнана равен 78% [27]. Различия в скоростях термического разложения этих перэфиров (см. табл. 24) объясняют [27] неодинаковой стабильностью 1-адамантильного, 1-бицикло[2,2,2]октильного и 1-норборнильного радикалов.

Термическое разложение перэфиров, у которых перэфирная группа находится в цикле, происходит с выделением CO_2 и образованием кетонов с 1,2-миграцией алкила или фенила (табл. 25) [28]:



Миграционная способность алкильной группы выше, чем для фенильной, и уменьшается в ряду:

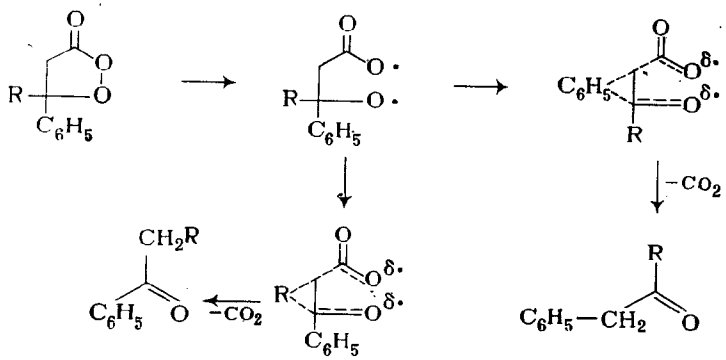
$$(CH_3)_2CH > C_6H_5CH_2 > C_2H_5 > CH_3 > C_6H_5$$

Изучение кинетики показало, что реакция протекает по уравнению первого порядка. Параметры активации в отличие от термического разложения ациклических перэфиров мало зависят от природы радикала ($\Delta H^{\neq}$ меняется от 129,9 до 132,5 кДж/моль,

Таблица 25. **Термическое разложение β-алкил-β-фенил-β-пероксипропиолактонов**

R	Выход продуктов, %		
	C_6H_5—CO—CH_2R (А)	C_6H_5—CH_2—COR (Б)	А : Б
CH_3	77,4	13,9	5,6
C_2H_5	89,7	6,2	14,5
C_6H_5—CH_2	77,5	2,1	36,5
$(CH_3)_2CH$	79,6	1,5	55,0

$\Delta S^{\neq}$ меняется от 0,42 до —4,18 Дж/(К·моль). В работе [28] предлагается следующая схема реакции:



На первой стадии идет гомолитический разрыв перекисной связи О—О с образованием бирадикала. На второй стадии происходят разрыв β-связи С—С и декарбоксилирование с миграцией (push — pull) β-заместителя. Предлагаемый механизм подтверждается результатами стереохимических исследований [30, 31]: термическое разложение оптически активной перекиси приводит к оптически активному кетону с полным сохранением конфигурации мигрирующей группы.

Обнаружены также перегруппировки с 1,2-миграцией алкила в бирадикалах, фотохимически генерированных в системах с $n\pi^*$-возбуждением (α- и β-эпоксикетоны), с π,π^*-возбуждением (арилэтилены), и полученных присоединением триплетного метилена к олефинам [31].

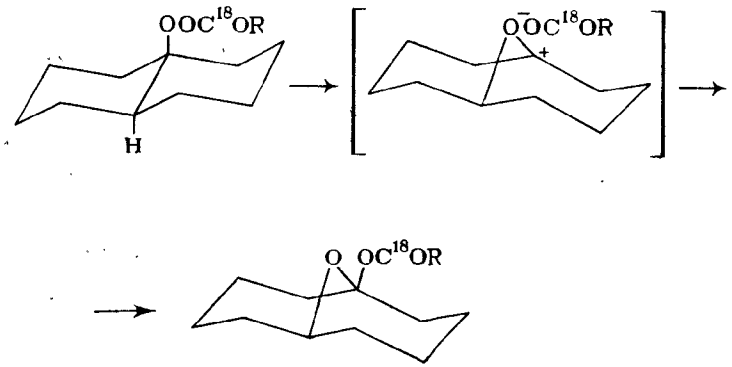
Непредельные перэфиры более, чем перэфиры предельных карбоновых кислот, склонны к индуцированному разложению (табл. 26) [32], но удаление двойной связи от перекисной группы, например в перэфире ундециленовой кислоты, значительно

Таблица 26. **Констаиты скорости общего (k), гомолитического ($k_{гом}$) и иидуцированного ($k_{ин}$) термического разложения *трет*-бутилперпропиоата и *трет*-бутилперакрилата**

Начальная концентрация перэфира, моль/л	Разложение *трет*-бутилперпропионата		Разложение *трет*-бутилперакрилата					
	$k\cdot10^{-5}$, c^{-1}	$k_{ин}\cdot10^{-5}$, c^{-1}	$k\cdot10^{-5}$, c^{-1}	$k_{ин}\cdot10^{-5}$, c^{-1}	$k\cdot10^{-5}$, c^{-1}	$k_{ин}\cdot10^{-5}$, c^{-1}	$k\cdot10^{-5}$, c^{-1}	$k_{ин}\cdot10^{-5}$, c^{-1}
	В бензоле при 80 °С ($k_{гом}=0,106\cdot10^{-5}$ c^{-1})		В бензоле при 80 °С ($k_{гом}=0,133\cdot10^{-5}$ c^{-1})		В α-метилстироле при 80 °С ($k_{гом}=0,13\cdot10^{-5}$ c^{-1})		В α-метилстироле при 90 °С ($k_{гом}=0,5\cdot10^{-5}$ c^{-1})	
0,05	0,12	0,01	0,75	0,62	0,27	0,13	0,87	0,37
0,1	0,14	0,03	1,41	1,28	0,38	0,24	1,20	0,70
0,2	0,15	0,05	3,45	3,32	0,57	0,43	1,79	1,29

снижает долю такого разложения [33]. Интересно, что скорость разложения перэфиров с радикалами аллильной структуры в ацильном остатке выше, а энтальпия и энтропия ниже, чем для перэфиров с пропаргильными радикалами (табл. 27) [34].

Введение в молекулу перэфира заместителей, благоприятствующих поляризации перекисной связи, приводит к гетеролитическому разложению [35]. Так, из перэфиров, полученных на основе *транс*-декалилгидроперекиси в полярных растворителях, образуются сложные эфиры 1,6-эпоксициклодеканола-1:



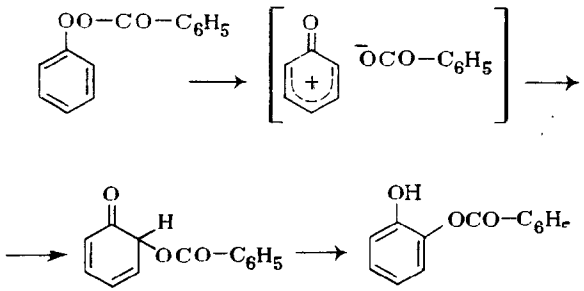
По-видимому, в результате ионизации образуется внутренняя ионная пара, в которой и протекает перегруппировка [36—38].

Перегруппировка облегчается с введением электроноакцепторных групп в ацильный остаток перэфира и с введением фенильных радикалов в алкильный остаток, а также при добавке в систему протонных кислот и кислот Льюиса [13; 39, с. 245; 40]. Перегруппировка протекает тем легче, чем более стабилен образующийся ион карбония. Этим объясняется лабильность триэтил-

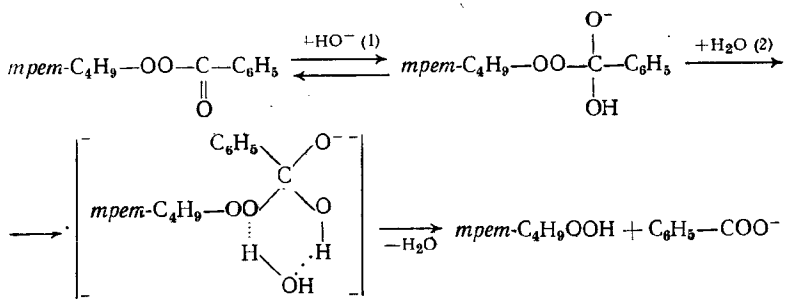
Таблица 27. **Параметры термического разложения непредельных *трет*-бутиловых пероксиэфиров RCO—OO—C(CH$_3$)$_3$**

R	Относительная скорость разложения при 60 °С	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(К·моль)
$CH_3—C\equiv C—CH_2$	1,0	125,0	24,7
$CH_3—CH=CH—CH_2$	7,8	108,0	—10,5
$C_6H_5—C\equiv C—CH_2$	1,0	121,0	—19,3
$C_6H_5—CH=CH—CH_2$	15,0	98,5	—24,7

пербензоата по сравнению с кумилпербензоатом [21]. Аналогичной перегруппировкой объясняется взаимодействие фенола с бензоилперекисью [41], протекающее, как предполагают, через образование весьма лабильного фенилпербензоата:

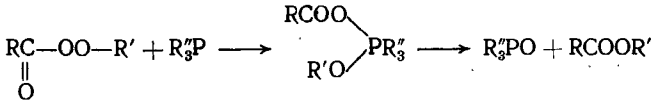


Перэфиры легко реагируют и с нуклеофильными реагентами, атакующими электрофильный атом С перацильного остатка. Так, в частности, идет гидролиз перэфиров:

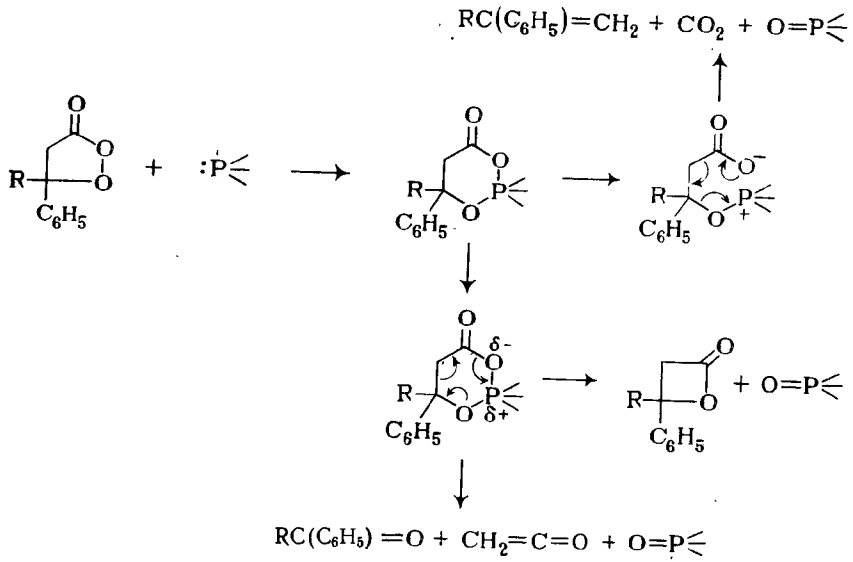


Гидролиз *трет*-бутилпербензоата в водных растворах метилового спирта идет с энергией активации, равной 36,4 кДж/моль. Стадией, определяющей скорость процесса, является вторая [42].

При реакциях перэфиров с триалкил(арил)фосфинам и образуются фосфиноксид и сложный эфир [43]:

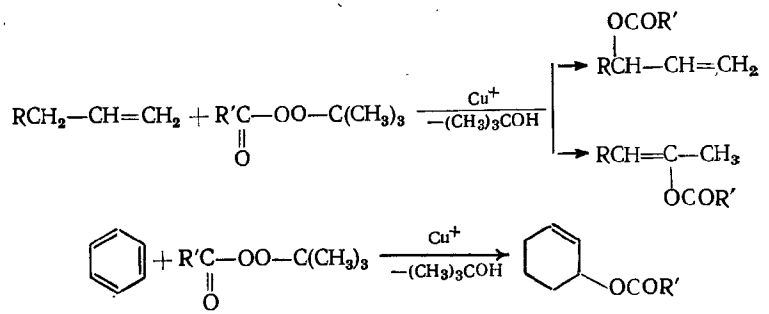


Из циклических перэфиров и трифенилфосфина с теоретическими выходами получены трифенилфосфиноксид (реакция идет при комнатной температуре в *н*-гексане), алкилстирол, кетен и алкилфенилкетон [44]:

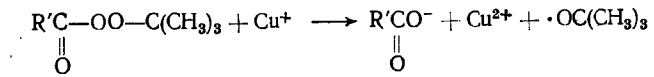


С увеличением размера алкильного заместителя в исходном перэфире вклад декарбоксилирования понижается с 85,3% (метил) до 33,3% (изопропил). При переходе от гексана и бензола к полярным растворителям (ацетон, ацетонитрил) выход изопропилстирола возрастает до 63,6%. Параметры активации таковы: $\Delta H^{\neq} = 51{,}5 \div 63{,}6$ кДж/моль, $\Delta S^{\neq} = 118{,}0 \div 90{,}7$ Дж/(К·моль).

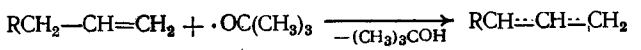
Интересны реакции перэфиров с углеводородами, имеющими подвижный атом водорода, в присутствии солей меди: наблюдается замещение атома водорода на оксиацильный остаток. При взаимодействии с олефинами или циклоолефинами происходит замещение атома водорода, находящегося в аллильном положении [45—47]



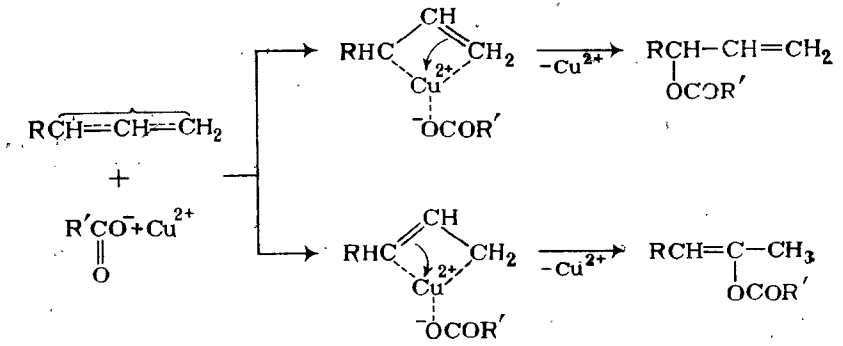
причем в случае олефинов реакция сопровождается изомеризацией. Первой стадией в обоих случаях является разложение перэфира под действием ионов меди:



Образующиеся *трет*-бутоксильные радикалы отрывают атом водорода от молекулы олефина, образуя радикалы аллильной структуры:



Последующее ацилирование происходит через стадию комплексообразования этих радикалов:



Отрыву атома водорода могут способствовать π-комплексные соединения олефина [48].

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРЭФИРОВ

Технологический процесс производства перэфиров опишем на примере *трет*-бутилпербензоата, широко применяемого как инициатор полимеризации мономеров.

трет-Бутилпербензоат получают взаимодействием натриевой соли гидроперекиси *трет*-бутила (в виде 22–24%-ного водного раствора) с хлористым бензоилом

$$(CH_3)_3COONa + C_6H_5{-}COCl \xrightarrow[-NaCl]{} C_6H_5{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OO{-}C(CH_3)_3$$

в две стадии (рис. 18).

На первой стадии, действуя щелочью на водную эмульсию гидроперекиси *трет*-бутила, переводят гидроперекись в натриевую соль, достаточно хорошо растворимую в воде. В реактор *4* загружают расчетные количества гидроперекиси из мерника *1* и химически очищенной воды. К энергично перемешиваемой смеси из мерника *2* дозируют 33%-ный раствор едкого натра. Для поддержания температуры 16—25 °С непосредственно в реактор добавляют лед, измельченный в дробилке *3* (температура в реакторе не должна опускаться ниже 16 °С, так как в противном случае гидроперекисная соль может выпадать из раствора). После добавления щелочи реакционную массу перемешивают еще в течение 20 мин, а затем отстаивают в аппарате *8* в течение 45—90 мин. Перекись *трет*-бутила, содержащуюся в виде примеси в технической гидроперекиси *трет*-бутила экстрагируют из водной фазы бензином.

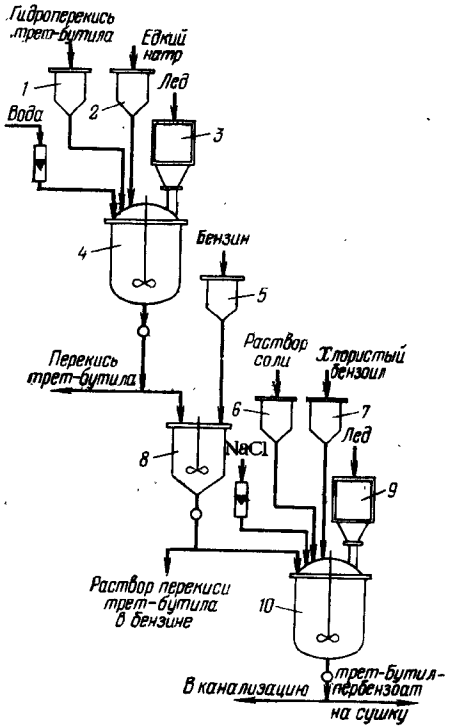


Рис. 18. Технологическая схема производства *трет*-бутилпербензоата:

1, 2, 5, 6, 7 — мерники; *4, 10* — реакторы; *8* — отстойник; *3, 9* — дробилки.

Вторая стадия включает собственно получение *трет*-бутилпербензоата. С этой целью приготовленный на первой стадии раствор натриевой соли гидроперекиси *трет*-бутила загружают из мерника *6* в реактор *10* и туда при постоянном перемешивании в течение 20—40 мин из мерника *7* дозируют хлористый бензоил. Поддерживают температуру 16—25 °С, добавляя в реакционную массу мелкораздробленный лед. После 0,5 ч перемешивания к образующейся эмульсии для разделения фаз добавляют раствор хлорида натрия. После отстаивания нижний, водный слой сливают в канализацию, а органический слой тщательно промывают охлажденными растворами щелочи и хлорида натрия и водой до pH 6—8. Отмытый продукт сушат сульфатом магния и расфасовывают в полиэтиленовые канистры.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРЭФИРОВ

Производство перэфиров относится к пожаро- и взрывоопасным (категория А), поэтому основное оборудование должно быть снабжено системами автоматического блокирования и аварийной сигнализацией. Остановимся на некоторых свойствах исходных и получаемых веществ на примере производства *трет*-бутилпербензоата.

Хлористый бензоил — бесцветная жидкость с острым запахом и слезоточивым действием (т. кип. 197 °С). Гидролизуется водой и водными растворами щелочей. Порог раздражающего действия на организм человека 1 мг/м³. У работающих с хлористым бензоилом появляется склонность к повышению кровяного давления [49]. При попадании на кожу хлористый бензоил вызывает наркотическое действие. Предельно допустимая концентрация хлористого бензоила в атмосфере производственных помещений 5 мг/м³. При повышенных концентрациях хлористого бензоила необходимо применять противогаз марки А, герметичные очки, перчатки и спецодежду. Свойства гидроперекиси *трет*-бутила даны в разделе, посвященном технике безопасности в производстве гидроперекисей (стр. 50—52).

трет-Бутилпербензоат представляет собой бесцветную жидкость (т. кип. 75—77 °С при 266,6 Па; т. затв. —7 °С; $d_4^{20} = 1{,}043$; $n_D^{25} = 1{,}5007$; т. всп. насыщенных паров над жидкостью 70 °С). *трет*-Бутилпербензоат взрывает при ударе (чувствительность к удару 2 кгс·м).

Определение *трет*-бутилпербензоата в воздухе основано на образовании окрашенного соединения при реакции с *о*-толидином (желто-зеленая окраска) или с солянокислым диметил-*п*-фенилендиамином (розовая окраска). Пробы воздуха отбирают в сосуд с 50%-ным этиловым спиртом [49, доп. т., с. 152].

При работе с *трет*-бутилпербензоатом и другими перэфирами используют те же приемы, что и при работе с перекисями ацилов (стр. 93).

ЛИТЕРАТУРА

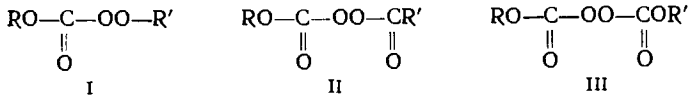
1. *Юрженко Т. И., Федорова В. А.*, Ж. орг. хим., 1965, т. 1, с. 688—690.
2. *Ольдекоп Ю. А. и др.*, ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 1117—1120.
3. *Rüchardt C. e. a.*, Angew. Chem., 1967, B. 79, S. 939—940.
4. *Bartlett P. D.*, J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 80, p. 1398—1405.
5. *Hock H.*, Ber., 1955, B. 88, S. 1544—1550.
6. *Lorand P. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3294—3303.

7. *Пучин В. А. и др.,* Ж. орг. хим., 1967, т. 3, с. 1168—1170.
8. *Падалка Н. З., Пучин В. А., Юрженко Т. И.,* Ж. орг. хим., 1967, т. 3, с. 1739—1740.
9. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Под ред. Н. М. Эмануэля. М., «Химия». 1969. 495 с.
10. *Hanphrey L. B. e. a.,* Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 3099—3103.
11. *Milas N. A. e. a.,* J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 3099—3100.
12. *Pincock R. E.,* J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 1820—1826.
13. Химия перекисных соединений. Под ред. И. И. Черняева. М., Изд. АН СССР. 1963. 316 с.
14. *Ольдекоп Ю. А. и др.,* Изв. БССР, сер. хим., 1970, № 2, с. 109—110.
15. *Rüchardt C. e. a.,* Ber., 1964, B. 97, S. 276.
16. *Ляшенко О. К., Нестерова И. П., Антоновский В. Л.,* Хим. пром., 1974, № 9, с. 659—660.
17. *Hecht R. e. a.,* Ber., 1963, B. 96, S. 1281—1284.
18. *Staab H. A. e. a.,* Ber., 1965, B. 98, S. 1122—1127.
19. Пат. США 2608570 (1952).
20. *Литинский А. О., Рахимов А. И.,* «Физика молекул», 1977, № 4, с. 58—73.
21. *Рюхардт С.,* Усп. хим., 1968, т. 37, с. 1402—1442.
22. *Bartlett P. D. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1398—1405.
23. *Bartlett P. D. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 1756—1762.
24. *Rüchardt C. e. a.,* Ber., 1967, B. 100, S. 654—657.
25. *Rüchardt C. e. a.,* Ber., 1971, B. 104, S. 577—604.
26. *Смирнова В. И. и др.,* авт. свид. № 386918 (1973); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 27.
27. *Rüchardt C.,* Angew. Chem., 1970, B. 82, S. 845—888.
28. *Adam W. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1254—1256; 2109—2112.
29. *Брель А. К. и др.,* авт. свид. № 531810 (1976); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товари. знаки, 1976, № 38.
30. *Adam W. e. a.,* Chem. Communs., 1971, p. 1569—1570.
31. *Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. В.,* Усп. хим., 1974, т. 43, с. 294—316.
32. *Пучин В. А. и др.,* Укр. хим. ж., 1967, т. 33, с. 478—482.
33. *Пучин В. А. и др.,* Ж. орг. хим., 1968, т. 38, с. 463—465.
34. *Martin M. M. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 3777—3782.
35. *Criege R.,* Ber., 1944, B. 77, S. 722—726.
36. *Bartlett P. D. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5591—5595.
37. *Goering H. L. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5853—5859.
38. *Denney D. B. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 4806—4808.
39. *Антоновский В. Л.* Органические перекисные инициаторы. М., «Химия». 1972. 445 с.
40. *Яблокова Н. В.,* канд. дисс., Горький, Университет. 1967.
41. *Denney D. B. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 1389—1393.
42. *Антоновский В. Л. и др.,* «Кинетика и катализ», 1967, т. 8, с. 671—674.
43. *Horner L. e. a.,* Ann., 1955, B. 591, S. 138—152.
44. *Adam W. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1254—1256.
45. *Kharash M. S. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 5819—5824.
46. *Kochi J. K.,* Tetrahedron, 1962, v. 18, p. 483—497.
47. *Walling C. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 2084—2090.
48. *Beckwith A. L. J. e. a.,* Proc. Chem. Soc., 1962, p. 63—64.
49. Вредные вещества в промышленности. Справочник. Под ред. Н. В. Лазарева и Э. Н. Левиной. М., «Химия». 1976. Ч. 2. 1976. 621 с.

ГЛАВА 5

ПЕРКАРБОНАТЫ

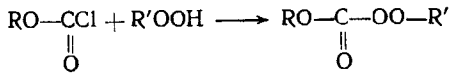
К перкарбонатам относят перекисные соединения, содержащие остаток RO—CO—, связанный с O—O-группой. Различают пералкилкарбонаты (I), перацилкарбонаты (II) и пероксидикарбонаты (III):



I II III

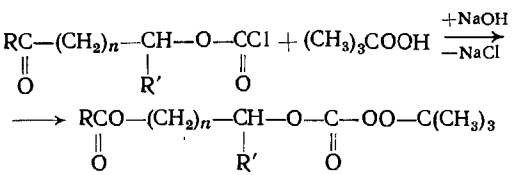
МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПЕРКАРБОНАТОВ

Пералкилкарбонаты получают взаимодействием алкилхлорформиатов с гидроперекисями:



Так же, как и в случае синтеза перэфиров из хлорангидридов, здесь применяют акцепторы хлористого водорода — органические основания (пиридин) или ведут реакцию в присутствии водных щелочей [1—4].

Непредельные пералкилкарбонаты получают взаимодействием хлоругольных эфиров акриловых и метакриловых моноэфиров гликолей с гидроперекисью *трет*-бутила в присутствии 25%-ного едкого натра при 5—10 °С; выход непредельных пералкилкарбонатов 71—92% (табл. 28) [3, с. 37—42; 4]:



Таким путем получены следующие пералкилкарбонаты (№№ соединений соответствуют №№, приведенным в табл. 28):

1) $R-CH_2=CH$ $R'-H$ $n=1$ 2) $R-CH_2=C(CH_2)$ $R'-H$ $n=1$

3) $R-CH_2=CH$ $R'-CH_3$ $n=1$ 4) $R-CH_2=C(CH_3)$ $R'-CH_3$ $n=1$

5) $R-CH_2=CH$ $R'-H$ $n=2$ 6) $R-CH_3-CH_2$ $R'-H$ $n=1$

7) $R-CH_3-CH(CH_3)$ $R'-H$ $n=1$

Непредельные пералкилкарбонаты представляют собой бесцветные жидкости с приятным запахом. Они хорошо растворимы в органических растворителях, активно выделяют иод из подкисленного раствора иодида калия, мало чувствительны к удару и трению, стабильны при хранении (свойства соединения 1 после месяца хранения при 0—6 °С не изменились).

Перацилкарбонаты получают из перкислот и хлорформиатов в присутствии оснований. Так, перацетилалкил(арил)карбонаты получены из перуксусной кислоты и соответствующего хлорформиата в присутствии пиридина при —30 °С в растворе метиленхлорида (выход 40—60%) [5]:

$$CH_3-COOOH + Cl-C(=O)-OR \xrightarrow[-C_5H_5N\cdot HCl]{+C_5H_5N} CH_3-C(=O)-OO-C(=O)-OR$$

R—CH_3, *изо*-C_3H_7, цикло-C_3H_{11} или C_6H_5

Перацетилалкил(арил)карбонаты — маслообразные жидкости, не перегоняющиеся в вакууме, чувствительные к действию тепла и трению (взрывают).

Аналогично получают пербензоиларилкарбонаты с выходом ≈74% [6]:

$$C_6H_5-COOOH + Cl-C(=O)-OAr \xrightarrow[-C_5H_5N\cdot HCl]{+C_5H_5N} C_6H_5-CO-OO-C(=O)-OAr$$

Ar — $H_3C-C_6H_4$ (т. пл. 84 °С) или $H_3C-C_6H_3(CH_3)$ (т. пл. 49 °С)

Таблица 28. **Свойства непредельных пералкилкарбонатов**

№ пералкилкарбоната	Выход, %	n_D^{20}	d_{20}^4	$O_{акт}$, % найдено	$O_{акт}$, % вычислено
1	87	1,4410	1,1092	7,06	6,89
2	92	1,4458	1,0916	6,24	6,50
3	75	1,4409	1,0870	6,30	6,50
4	76	1,4420	1,0624	5,78	6,16
5	80	1,4480	1,0720	5,99	6,16
6*	83	1,4263	1,0788	6,30	6,84
7*	71	1,4234	1,0464	6,25	6,45

* Насыщенные аналоги.

Пербензоилфенилкарбонат (т. пл. 60 °С) рекомендуют получать из пербензоата бария в диэтиловом эфире при 0 °С [6]; выход 90%. По этому методу синтезируют различные пербензоилалкил(циклоалкил)карбонаты [7]:

$$[C_6H_5-COO]_2Ba + 2RO-CCl \xrightarrow[-BaCl_2]{} 2C_6H_5-C(=O)-OO-C(=O)-R$$

R — CH_3, $CH_3-CH-CH_3$, цикло-C_3H_{11} или C_3H_5

Пероксидикарбонаты получают взаимодействием хлорформиатов с перекисью натрия [8, 9]:

$$2RO-CCl + Na_2O_2 \xrightarrow[-2NaCl]{} RO-C(=O)-OO-C(=O)-OR$$

Реакцию обычно проводят при интенсивном перемешивании и охлаждении. Во избежание разложения образующихся пероксидикарбоиатов используют органические растворители — хлороформ, диэтиловый эфир, углеводороды. Пероксидикарбонаты получают также из хлорформиатов и перекиси водорода в щелочной среде [10].

Пероксидикарбоиаты — маслянистые жидкости или легкоплавкие кристаллы. Они нестабильны при комнатной температуре, очень чувствительны к удару и трению.

В табл. 29 приведены пероксидикарбонаты, полученные взаимодействием хлорформиатов, содержащих в молекуле сложноэфирные группы, со свежеприготовленной перекисью натрия (полученной из NaOH и 27%-ной H_2O_2) в диэтиловом эфире при минус 5 — минус 2 °С; выход 57—83% [11].

Синтезированные соединиения при комнатной температуре являются жидкостями (кроме соединения с $R=C_6H_5$; это — кристаллическое вещество с т. пл. 52 °С). Они более стабильны, чем незамещенные пероксидикарбонаты. Соединение с $R=CH_3$ после

Таблица 29. **Пероксидикарбонаты, полученные на основе моноэфиров этиленгликоля**

$$[RCO-CH_2-CH_2-O-C(=O)-O-]_2$$

R	Выход, %	$\tau_{1/2}$ при 55 °С в бензоле, ч	R	Выход, %	$\tau_{1/2}$ при 55 °С в бензоле, ч
CH_3	63,2	3,61	C_6H_{13}	68,0	2,43
C_6H_5	57,1	3,10	C_7H_{15}	70,4	2,29
C_5H_{11}	65,0	2,90	C_8H_{17}	83,0	2,26

Таблица 30. **Пероксидикарбонаты, содержащие 1,3-диоксолановые циклы**

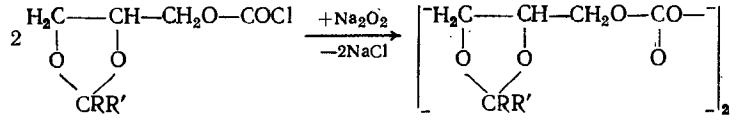
№ соединения	Выход, %	Т. пл., °С	$\tau_{1/2}$ при 55 °С в бензоле, мин	№ соединения	Выход, %	Т. пл., °С	$\tau_{1/2}$ при 55 °С в бензоле, мин
1	81,5	62,5—63,0	21,0	3	80,0	73,0—74,0	15,3
2	67,7	34,0—34,5	16,0	4	65,4	48,5—49,0	15,0

Примечание. Для дициклогексилпероксидикарбоната $\tau_{1/2}$=75,0 мин [14].

2 мес хранения при комнатной температуре не изменило своего состава.

Ди(ацилоксипропилен)пероксидикарбонаты, полученные из хлорформиата на основе моноэфиров пропандиола-1,2 [12], — менее стабильные легкоплавкие кристаллические вещества.

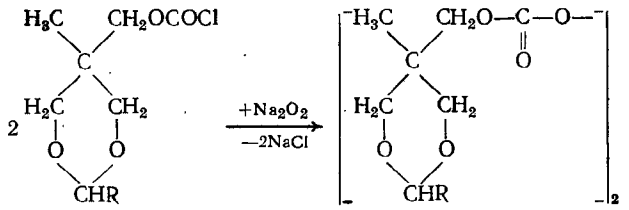
По такому же методу были получены [13] пероксидикарбонаты, содержащие 1,3-диоксолановые циклы (табл. 30):



R = R′=CH_3 (1); R = CH_3, R′ = C_2H_5 (2); R = R′=$(CH_2)_4$ (3); R = R′=$(CH_2)_5$ (4)

Это — кристаллические вещества, стабильные при комнатной температуре (свойства соединения 1 не изменялись после месяца хранения).

Аналогично получены пероксидикарбонаты, содержащие 1,3-диоксановые циклы [15]:



R = H (т. пл. 55—56 °С); R = CH_3 (т. пл. 62—63 °С); R = C_3H_7 (т. пл. 48—50 °С); R = *изо*-C_3H_7 (т. пл. 62—63 °С)

По стабильности пероксидикарбонаты с 1,3-диоксановыми циклами приближаются к пероксидикарбонатам с 1,3-диоксолановыми циклами.

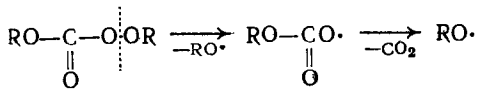
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРКАРБОНАТОВ

Пералкил- и перацилкарбонаты и пероксидикарбонаты менее стабильны, чем перекиси ацилов и перэфиры, и это позволяет использовать перкарбонаты как низкотемпературные инициаторы радикальных процессов.

Таблица 31. **Кинетические параметры термического разложения 1-адамантил-*трет*-бутилпероксикарбоната (А) и ди-*трет*-бутилпероксикарбоната (Б)**

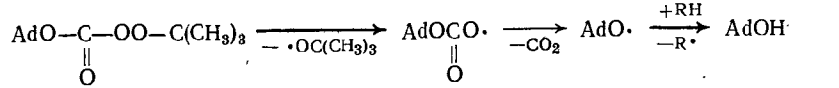
Параметры	Разложение А		Разложение Б в кумоле [16]
	в хлорбензоле	в кумоле	
$k \cdot 10^{-5}$, $с^{-1}$			
при 95 °С	4,1	—	—
» 100 °С	7,2	—	2,2
» 105 °С	12,7	4,6	—
» 110 °С	21,0	8,8	9,1 (при 110,2 °С)
» 114,2 °С	—	16,9	—
$E_{акт}$, кДж/моль	126,6	151,3	148,0

Пералкилкарбонаты более стабильны, чем перацилкарбонаты и пероксидикарбонаты. Энергия активации термического разложения, например, ди-*трет*-бутилпероксикарбоната в кумоле составляет 148,2 кДж/моль [16]. Термическое разложение в неполярных органических растворителях идет как типичный гомолитический разрыв О—О-связей с генерированием алкоксирадикалов:

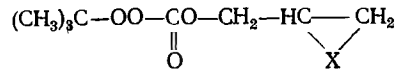


Замена в радикале R карбонатной группы *трет*-бутильного остатка на 1-адамантильный мало влияет на свойства пералкилкарбонатов (табл. 31) [17].

В результате термического разложения 1-адамантил-*трет*-бутилпероксикарбоната при 105 °С в кумоле получены следующие продукты (на 1 моль перекиси): 0,81 моль CO_2, 0,71 моль *трет*-бутилового спирта, 0,04 моль ацетона, следы метана, 0,65 моль 1-оксиадамантана и 0,64 моль дикумила. Можно предположить, что 65% адамантилоксирадикалов выходят в объем и отрывают атомы водорода от молекулы растворителя:



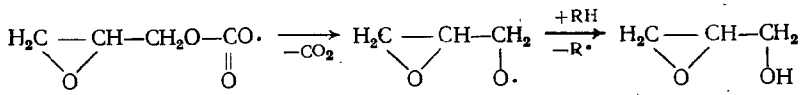
Пералкилкарбонаты, содержащие трехчленные гетероциклы и имеющие структуру



X может быть O (1) или S (2)

также достаточно стабильны. Так, при кипячении раствора соединения (1) в бензоле в течение 18 ч оно разлагается только на 15%.

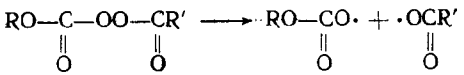
Образующиеся при разложении радикалы декарбоксилируются (выход CO_2 почти теоретический), а появляющиеся при этом глицидилоксирадикалы отрывают атомы водорода от молекулы растворителя или от самого пералкилкарбоната и образуют глицидол:



Аналогично из гетероциклического пералкилкарбоната (2) получен 1-оксипропен-2-сульфид-3.

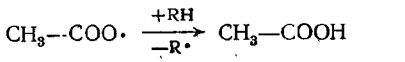
Перацилкарбонаты — наименее стабильные соединения из класса перкарбонатов. Например, энергия активации термического разложения пербензоилциклогексилкарбоната составляет в бензоле 98,2 кДж/моль, а в *н*-гептане 108,0 кДж/моль [19]. Термическое разложение перацетилциклогексилкарбоната в бензоле идет с энергией активации, равной 99,1 кДж/моль [5]. Энергия активации разложения симметричных перекисей (например, бензоилперекиси) и дициклогексилпероксидикарбоната в бензоле равна ≈125,4 кДж/моль [14].

Термическое разложение перацилкарбонатов в органических растворителях происходит гомолитически по кислород-кислородной связи:



Появляющиеся оксиацильные радикалы в зависимости от природы R′ отрывают атомы водорода от молекулы растворителя или декарбоксилируются. Радикалы ROCOO• практически нацело декарбоксилируются, образуя алкоксирадикалы. Так, при разложении пербензоилциклогексилкарбоната в изопропиловом спирте при 40 °С с почти теоретическим выходом выделена бензойная кислота и получено ≈1 моль CO_2 на 1 моль разложившегося перацилкарбоната (табл. 32) [19]. Кроме того, при разложении пербензоилциклогексилкарбоната в чистом стироле не наблюдается образования CO_2, а в ИК-спектрах образующегося полистирола обнаружены сильные полосы поглощения при 1160 и 1750 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям алкилкарбонатных групп [20]. Эти факторы однозначно указывают на первоначальный разрыв О—О-связи.

При термическом разложении перацетилкарбонатов образуются нестабильные ацетатные радикалы, которые далее декарбоксилируются до метильных радикалов (табл. 33) [5]. Метильные радикалы отрывают атомы водорода от молекулы растворителя, образуя метан. Выход уксусной кислоты по реакции



невелик.

Таблица 32. **Продукты термического разложения пербензоилциклогексилкарбоната**

Продукты	Выход продуктов, моль на 1 моль перекиси			
	в изопропиловом спирте при 40 °С	в бензоле		в *н*-гептане при 55 °С
		при 45 °С	при 65 °С	
Двуокись углерода	1,02	1,30	1,63	1,24
Бензойная кислота	0,95	0,42	0,18	0,35
Циклогексанол	0,94	0,37	0,40	0,73
Циклогексанон	0,03	0,35	0,26	0,02
Ацетон	0,05	—	—	—
Бензол	—	—	—	0,60
Дифенил	—	0,25	0,24	—
Кватерфенил	—	0,01	—	—
Гептилбензоат	—	—	—	0,02
Гептен	—	—	—	0,22
Смола	—	18*	19*	40*

* В % от количества взятой перекиси.

Необходимо отметить некоторые особенности разложения перацилкарбонатов по сравнению с ацилперекисями: из-за более низких температур разложения перацилкарбонатов образующиеся при этом оксиацильные радикалы декарбоксилируются в меньшей степени. Исключение составляют малостабильные ацетатные радикалы, существование которых возможно в «клетке» растворителя или в виде различных π-комплексов [23]. Одиако при термическом разложении перацетилкарбонатов в циклогексане происходит фиксация части (12—14%) ацетатных и карбонатных радика-

Таблица 33. **Продукты термического разложения перацетилциклогексилкарбоната**

Продукты	Выход продуктов, моль на 1 моль перекиси		
	в циклогексане при 60 °С	в изопропиловом спирте при 60—70 °С	в бензоле при 60—70 °С
Метан	0,77	0,63	0,48
Двуокись углерода	1,36	1,66	1,59
Уксусная кислота	0,03	0,35	0,17
Циклогексаиол	0,45	0,99	0,44
Циклогексанон	—	—	0,22
Ацетои	—	0,99	—
Метилциклогексилкарбонат	0,12	—	—
Толуол	—	—	0,17
Циклогексилацетат	0,09	—	—
Дициклогексилкарбонат	0,41	—	—
Дициклогексил	0,09	—	—

лов, что уменьшает выход CO_2 (до 0,75 моль на 1 моль перекиси) и приводит к образованию дициклогексилкарбоната (из перацетилциклогексилкарбоната) и изопропилциклогексилкарбоната (из перацетилизопропилкарбоната) [21]. Реакционная способность алкилкарбонатных радикалов к присоединению по двойной связи циклогексена примерно в 5 раз выше, чем для ацетатных радикалов.

Как уже отмечалось, карбонатные радикалы, образующиеся при разложении перацилкарбонатов в органических растворителях (см. табл. 32 и 33), почти нацело декарбоксилируются, генерируя алкоксирадикалы. Циклогексилоксирадикалы отрывают атомы водорода от молекулы растворителя, образуя циклогексанол, или диспропорционируют, давая циклогексанон и циклогексанол [19] (в растворителях, не содержащих подвижных атомов водорода, идет в основном реакция диспропорционирования).

Особый интерес представляет термическое разложение перацилкарбонатов в четыреххлористом углероде [22]. Образующиеся при этом алкоксирадикалы непосредственно взаимодействуют с CCl_4. Так, изопропоксирадикалы (из перацетилизопропилкарбоната) реагируют по схеме:

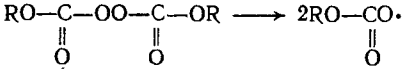
$$(CH_3)_2CHO\cdot + CCl_4 \longrightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3 + HCl + \cdot CCl_3$$

Получено 0,59 моль ацетона и 0,60 моль хлористого водорода. Аналогично ведут себя циклогексилоксирадикалы, образующиеся при разложении пербензоил- и перацетилциклогексилкарбонатов.

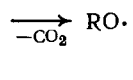
Пероксидикарбонаты наиболее широко используются как низкотемпературные инициаторы полимеризации виниловых мономеров.

Термическое разложение диэтил- и диизопропилпероксидикарбонатов в отсутствие растворителей описано в работе [9]. При разложении диизопропилпероксидикарбоната получено (на 1 моль перекиси): 0,91 моль изопропилового спирта, 0,42 моль ацетона, 1,61 моль CO_2, 0,45 моль ацетальдегида и 0,41 моль этана. В этилбензоле эта же перекись дает 1,76 моль CO_2 и 1,18 моль изопропилового спирта; обнаружен также 2,3-дифенилбутан [24]. Более подробно разложение пероксидикарбонатов разобрано на примере [14] дициклогексил- и дибензилпероксидикарбонатов. Эти перекиси разлагаются в бензоле с энергией активации, равной соответственно 124,1 и 132,9 кДж/моль. При разложении в бензоле получено (на 1 моль перекиси): 1,8 моль CO_2, 0,98 моль соответствующего спирта и 0,22—0,25 моль циклогексанона (или бензальдегида).

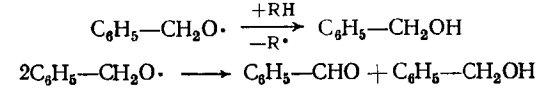
При разложении пероксидикарбонатов происходит гомолитический разрыв О—О-связи:



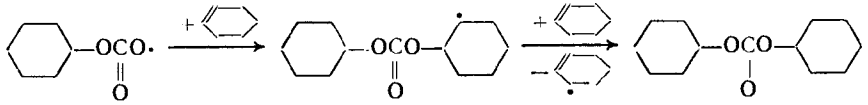
Образующиеся карбонатные радикалы декарбоксилируются (выход CO_2 почти теоретический):



В последующих реакциях отрыва атома водорода и диспропорционирования участвуют только радикалы RO•, например:

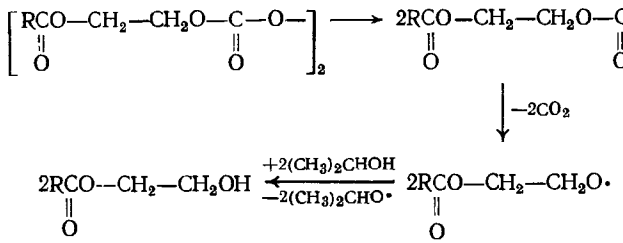


Присоединение нестабильных алкилкарбонатных радикалов к циклогексену идет с довольно высоким выходом [25]. Так, при разложении дициклогексилпероксидикарбоната в циклогексене при 60—70 °С в течение 60 ч получено (на 1 моль перекиси): 0,37 моль CO_2, 1,23 моль дициклогексилкарбоната, 0,44 моль циклогексанола и 0,44 моль дициклогексенила. Дициклогексилкарбонат образуется так:



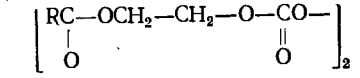
Добавление в систему соли одновалентной меди или свежевосстановленного медного порошка препятствует этой реакции и способствует декарбоксилированию алкилкарбонатных радикалов.

Интересно протекает термическое разложение диацилоксиэтилпероксидикарбонатов в органических растворителях (табл. 34) [26]. В изопропиловом спирте (распад вели при 45 °С за 52 ч) β-ацилоксиэтилкарбонатные радикалы почти нацело декарбоксилируются, образуя β-ацилоксиэтоксильные радикалы, которые отрывают атомы водорода от молекулы спирта и дают моноэфир этиленгликоля:



В кумоле выход CO_2 уменьшается. Недостающее количество CO_2 найдено в виде 2-бензоилоксиэтилкумилкарбоната, который получается в результате взаимодействия свободных радикалов, образующихся из молекулы растворителя, с исходной перекисью или с β-бензоилоксиэтилкарбонатным радикалом.

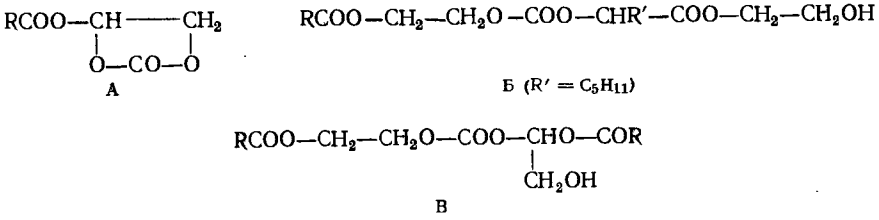
Таблица 34. **Продукты термического разложения диацилоксиэтилпероксидикарбонатов**



Продукты	Количество продуктов, моль на 1 моль перекиси						
	в изопропиловом спирте			в кумоле**	в бензоле		
	R=CH_3	R=C_6H_{13}	R=C_6H_5	R=C_6H_5	R=CH_3	R=C_6H_{13}	R=C_6H_5
Двуокись углерода	1,96	1,98	1,97	1,16	1,62	1,12	1,46
Моноэфир этилегликоля*	1,97	1,95	1,98	1,14	0,37	0,11	0,85
Карбонат	—	—	—	0,84	0,38	0,88	0,56
Кислота***	—	—	—	—	0,21	0,12	0,54
Смола, % (масс.)	—	—	—	—	40,00	3,10	6,70

* Выделено также 1,15 моль дикумила на 1 моль перекиси.
** Моноацетат при R=CH_3, моноэнантат при R=C_6H_{13}, монобензоат при R=C_6H_5.
*** Уксусная при R=CH_3, энантовая при R=C_6H_{13}, бензойная при R=C_6H_5.

Чтобы объяснить возникновение карбонатов при разложении в бензоле, предположены циклизацня карбонатного радикала и образование циклического продукта А или взаимодействие карбонатного радикала по кислотной или спиртовой части с образованием линейных карбонатов Б и В:



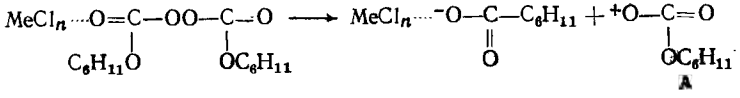
А

Б ($R' = C_5H_{11}$)

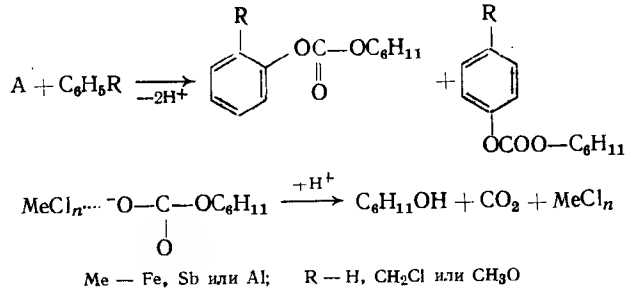
В

Пероксидикарбонаты могут разлагаться и по ионному механизму. Растворители, обладающие высокой нуклеофильной активностью (анизол), и кислоты Льюиса вызывают гетеролиз дициклогексилпероксидикарбоната [27]. Продуктами гетеролиза в анизоле являются *о-* и *п*-метоксифенилциклогексилкарбонаты (получены с выходом 35%).

Взаимодействие пероксидикарбонатов с ароматическими углеводородами и их производными в присутствии кислот Льюиса приводит к смешанным карбонатам — идет типичное электрофильное замещение:



А



Me — Fe, Sb или Al; R — H, CH_2Cl или CH_3O

В этой реакции могут принимать участие катионы $C_6H_{11}O^+$, образующиеся при декарбоксилировании А, что в случае толуола приводит к толилциклогексиловому эфиру.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОКСИДИКАРБОНАТОВ

Диизопропил- и *н*-бутоксиэтилпероксидикарбонаты находят широкое применение как инициаторы суспензионной полимеризации винилхлорида. На рис. 19 приведена технологическая схема получения указанных пероксидикарбоиатов из алкилхлорформиата и перекиси натрия.

Алкилхлорформиат с высоким выходом получают взаимодействием фосгена с соответствующим спиртом при пониженной температуре и мольном соотношении 1,2:1 (избыток фосгена 20% мольн.). Процесс проводят в эмалированном реакторе *5*, снабженном рубашкой и мешалкой. Фосген из баллонов или контейнеров, установленных на весах в герметизированном обогреваемом шкафу *4*, конденсируют и подают в охлажденный до —2 °С реактор *5*. После этого из мерника *1* в реактор загружают спирт. Взаимодействие фосгена со спиртом сопровождается выделением значительного количества тепла (102,4 кДж/моль), которое отводят рассолом, имеющим температуру —35 °С и циркулирующим в рубашке реактора. Температуру в реакторе *5* поддерживают в интервале от —2 до 0 °С (при повышении температуры сверх 0 °С подача спирта автоматически прерывается).

Непрореагировавший фосген конденсируется в графитовом холодильнике *2*, охлаждаемом рассолом. Выделяющийся хлористый водород поступает в насадочную колонну *3*, где его нейтрализуют циркулирующим раствором едкого натра (избыток тепла отводится водой через рубашку колонны). По окончании реакции избыток фосгена из реактора *5* при 30—50 °С отдувают азотом, подаваемым через полиэтиленовый барботер.

Алкилхлорформиат получается с чистотой 97,5%; выход его 96% от загруженного спирта, или 80% от загруженного фосгена. При необходимости алкилхлорформиат можно промывать охлаждеиной обессоленной водой.

Перекись натрия получают в эмалированном реакторе *17*, снабженном рубашкой и лопастной мешалкой, при взаимодействии 13%-ного раствора едкого натра с 30%-ной перекисью водорода. В случае превышения заданной концентрации щелочи образующаяся перекись натрия может частично выкристаллизовываться из раствора, что затруднит последующие операции. В связи с этим

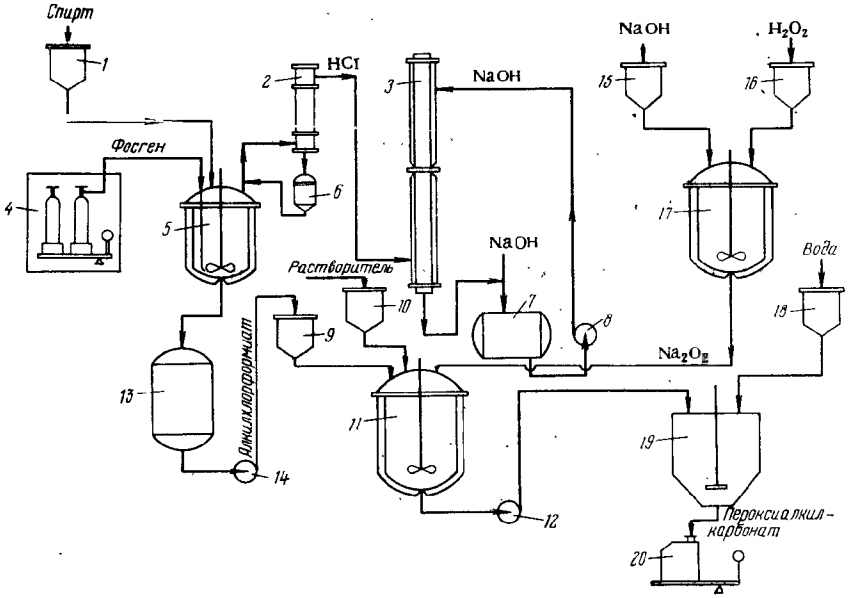


Рис. 19. Технологическая схема производства пероксидикарбонатов:
1, 9, 10, 15, 16, 18 — мерники; *2* — холодильник; *3* — промывная колонна; *4* — шкаф с баллонами; *5* — реактор синтеза алкилхлорформиата; *6, 7, 13* — емкости; *8, 12, 14* — насосы; *11* — реактор синтеза пероксиднкарбоната; *17* — реактор синтеза перекиси натрия; *19* — промывной аппарат; *20* — канистра для готового продукта.

раствор едкого иатра готовят непосредственно в реакторе *17*, разбавляя более концентрированный раствор NaOH водой. После этого в охлаждаемый до 0—5 °С реактор *17* из алюминиевого мерника *16* вводят раствор перекиси водорода. Температуру в реакторе *17* поддерживают автоматически, регулируя скорость подачи рассола и перекиси водорода.

Синтез пероксидикарбоната проводят в реакторе *11* по схеме:

$$2ROCCl + Na_2O_2 \xrightarrow[-2NaCl]{} ROC{-}OO{-}COR$$

Раствор перекиси натрия непосредственно из реактора *17* малыми порциями автоматически подают в реактор *11*, куда предварительно из мерника *9* загружают расчетное количество алкилхлорформиата. Температура синтеза от —8 до —3 °С; мольное соотношение Na_2O_2 : хлорформиат составляет 0,55. Реакция сильно экзотермична (292,6 кДж/моль), поэтому тепло требуется эффективно отводить. Реактор *11* (рис. 20) выполнен из углеродистой стали с эмалевым покрытием, снабжен охлаждающей рубашкой, якорной мешалкой и отбойниками. По окончании подачи раствора Na_2O_2 продолжают перемешивание в течение 30 мин, а затем из мерника *10* добавляют растворитель (например, *н*-гексан), имеющий температуру 0 °С.

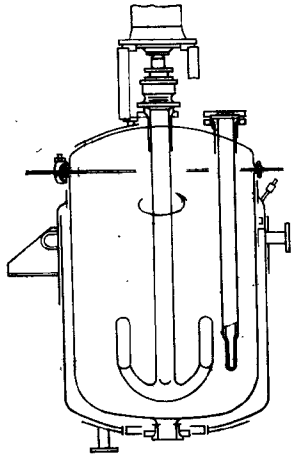


Рис. 20. Реактор синтеза пероксидикарбонатов.

Эмульсию перекачивают тефлоновым сильфонным насосом *12* в промывной аппарат *19*, где раствор пероксидикарбоната отделяют от неорганического слоя и промывают охлажденной водой. Промывной аппарат снабжен охлаждающей рубашкой и высокоскоростной четырехлопастной пропеллерной мешалкой. Все коммуникации, по которым транспортируется раствор пероксидикарбоната, выполнены по типу «труба в трубе» и охлаждаются рассолом.

После промывки раствор пероксидикарбоната разливают в канистры *20* и помещают их в холодильный шкаф, где при —10 °С вода вымораживается. Освобожденный от влаги раствор пероксидикарбоната хранят в холодильнике при температуре ниже —5 °С.

Выход пероксидикарбоната равен ≈85% по алкилхлорформиату, а остаточное содержание алкилхлорформиата в продукте не превышает 0,15%.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРОКСИДИКАРБОНАТОВ

Производство пероксидикарбонатов относится к токсичным и взрывоопасным производствам категории А.

Одним из наиболее токсичных реагентов является фосген. В обычных условиях он представляет собой газ со специфическим запахом. При 8,3 °С и атмосферном давлении он конденсируется в бесцветную легкоподвижиую жидкость; на воздухе разлагается — появляется белый дым. Технический фосген слегка окрашен в желто-зеленый цвет и относится к отравляющим веществам удушающего действия. ПДК фосгена в производственном помещении 0,5 мг/м³ (при превышении ПДК автоматически включается аварийная вентиляция).

Все работы, связаиные с фосгеном, иеобходимо проводить в фильтрующих противогазах марки БКФ, а при ликвидации ава-

рий, вызванных утечкой фосгена, следует прнменять кислородоизолирующие приборы КИП-5 и КИП-7. Для нейтрализации фосгена в помещении используют аммиак из баллонов. Всю систему, по которой поступает фосген, нужно проверять на герметичность, опрессовывая азотом под давлением 0,2—0,3 МПа.

При работе с перекисью водорода и перекисью натрия необходимо применять средства защиты, указанные ранее (стр. 52).

При работе с *н*-гексаном (в обычных условиях — бесцветная жидкость) следует помнить, что пределы взрываемости его с воздухом равны 1,2—27,4% (об.). ПДК *н*-гексана в производственном помещении 300 мг/м³. *н*-Гексан оказывает наркотическое действие на организм человека, поэтому прн работе с *н*-гексаном необходимо применять фильтрующий противогаз марки БКФ.

Хлорформиаты — жидкости, мало растворимые в воде. Вызывают коррозию металлов. В целях безопасиости при работе с ними используют сукоиный костюм, фартук, резиновые сапоги.

Пероксидикарбонаты — мало стабильиые при обычных температурах взрывчатые вещества. В качестве примера приведем данные по стабильности 50%-ного раствора *н*-бутоксиэтилпероксидикарбоната в *н*-гексане:

Температура, °С	Время хранения, ч	Степень разложения, %
0	190	8
—10	190	0

С увеличением концентрацин *н*-бутоксиэтилпероксидикарбоната в *н*-гексане от 60 до 80% и температуры от 20 до 50 °С время, по истечении которого происходит взрыв, составляет всего 1 ч:

Температура, °С	60%	80%
20	+	+
30	+	7
40	+	3
50	+	1

Примечание. + обозначает отсутствие взрыва по истечеиии 4 ч и более.

Раствор *н*-бутоксиэтилпероксидикарбоната в *н*-гексане стабилен н безопасен в обращении, если его концентрация не превышает 60%, а температура хранения ниже —5 °С. Если при синтезе пероксидикарбонатов или при их хранении температура превышает 0 °С, массу необходимо небольшими порциями направлять в специальную емкость и там разлагать щелочью.

При работе с пероксидикарбонатами следует прнменять противогаз марки БКФ, хлопчатобумажный костюм, прорезиненный фартук и противокислотные рукавицы.

Для предупреждения аварийных ситуаций технологическое оборудование должно быть оснащено системами автоматического регулирования, аварийной сигнализацией и блокировкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3082236 (1963).
2. *Van Siekle D. E.*, J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 3446.
3. Функциональные органические соединения и полимеры. Труды ВПИ. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград, 1972, 153 с.
4. *Шрейберт А. И., Яновская О. С., Пильдус И. Э.*, авт. свид. № 374284 (1971); Открытия. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 15.
5. *Разуваев Г. А. и др.*, Ж. орг. хим., 1968, т. 4, с. 1030—1036.
6. *Dodonov V. A., Waters W. A.*, J. Chem. Soc., 1965, p. 2459—2463.
7. *Разуваев Г. А., Додонов В. А., Этлис В. С., Изв.* АН СССР, сер. хим., 1964, № 3, с. 426—435.
8. *Старостина Т. И.*, канд. дисс. Горький. Университет. 1970.
9. *Strain F. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1254—1263.
10. Англ. пат. 1138643 (1969).
11. *Этлис В. С., Лихтеров В. Р., Фомин В. А.*, Ж. орг. хим., 1970, т. 6, с. 459—462.
12. *Фомин В. А., Лихтеров В. Р., Этлис В. С.*, Ж. орг. хим., 1972, т. 8, с. 2050—2053.
13. *Лихтеров В. Р., Этлис В. С.*, Ж. орг. хим., 1970, т. 6, с. 1405—1408.
14. *Разуваев Г. А., Герман Л. М.*, Ж. орг. хим., 1960, т. 30, с. 2387—2333.
15. *Яновская О. С., Лихтеров В. Р., Этлис В. С.*, Ж. орг. хим., 1970, т. 6, с. 1409—1412.
16. *Bartlett P. D., Sekurai H.*, J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3269—3271.
17. *Богуславская Л. С. и др.*, Ж. орг. хим., 1970, т. 6, с. 2243—2245.
18. *Этлис В. С., Трофимов Н. Н., Разуваев Г. А.*, Ж. орг. хим., 1966, т. 2, с. 973—978.
19. *Разуваев Г. А., Додонов В. А., Морыганов Б. Н.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, № 3, с. 430—435.
20. *Разуваев Г. А., Додонов В. А., Старостина Т. И.*, Ж. орг. хим., 1966, т. 2, с. 857—862.
21. *Разуваев Г. А., Старостина Т. И., Додонов В. А.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, с. 2350—2354.
22. *Разуваев Г. А., Старостина Т. И., Додонов В. А.*, Ж. орг. хим., 1970, т. 6, с. 237—241.
23. *Martin J. C., Taylor J. W., Drew E. H.*, J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 129—135.
24. *Cohen S. G., Sparron D. B.*, J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 611—614.
25. *Додонов В. А., Старостина Т. И.*, Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 484—487.
26. *Фомин В. А., Лихтеров В. Р., Этлис В. С.*, Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 76—79.
27. *Разуваев Г. А., Карташева Н. А., Богуславская А. С.*, Ж. орг. хим., 1965, т. 1, с. 1927—1933.

Часть II

Химия и технология замещенных органических перекисей

Введением заместителей (галоген, гидроксил, карбонил, карбоксил и др.) в молекулу перекиси можно целенаправленно изменять свойства исходных соединений. В настоящее время химия замещенных органических перекисных соединений интенсивно развивается.

ГЛАВА 6

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ

Известны фтор-, хлор-, бром и иодсодержащие перекисные соединения. В этом разделе рассмотрены синтез и свойства фтор-, хлор- и бромсодержащих соединений. Следует отметить, что методы синтеза перекисных соединений, содержащих фтор, хлор и бром, ие одинаковы.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтезы фторсодержащих перекисных соединений наиболее активно начали развиваться в последние годы, и к настоящему моменту получены представители всех основных классов фторсодержащих перекисных соединений — гидроперекиси, алкилперекиси, перэфиры, ацилперекиси и перкислоты.

Из фторсодержащих гидроперекисей описана трифторметилгидроперекись. Синтез ее осуществлен гидролизом трифторметилформилперекиси [1]. Весь процесс можно представить схемой:

$$CO_2 + 2F_2 \xrightarrow{CsF} CF_2(OF)_2$$

$$CF_2(OF)_2 \xrightarrow[-F_2]{+COF_2(CsF)} CF_3{-}OO{-}CFO \xrightarrow[-CO_2;\ -HF]{+H_2O} CF_3OOH$$

Недостатком метода является сложность получения исходной трифторметилформилперекиси.

Более простым синтезом трифторметилгидроперекиси является разложение 2-гидропероксигексафторпропанола-2 [2], медленно протекающее уже при 25 °С. Исходное соединение доступно, его получают присоединением перекиси водорода к гексафторацетону [3]:

$$CF_3{-}CO{-}CF_3 \xrightarrow{+H_2O_2} CF_3{-}\underset{\underset{OOH}{|}}{C(OH)}{-}CF_3 \xrightarrow{\text{разложение}} CF_3OOH$$

Трифторметилгидроперекись имеет следующие константы [4] т. пл. минус 75—74 °С; т. кип. —11,5 °С. Она стабильна и может месяцами храниться при 25 °С в стеклянных ампулах. Водные растворы гидроперекиси тоже стабильны. Гидроперекись трифторметила обладает более сильными кислотными свойствами (pK_a 6,4) чем перекись водорода (pK_a 11,85).

Перфторалкилперекиси получают разнообразными методами [5]. Так, перфторметилперекись получена электролизом растворов трифторацетатов [6], нагреванием смеси CF_3OF и COF_2 [7], фотолизом трифторметилгипохлорита [8], взаимодействием окиси углерода с фтором в присутствии фторида серебра [9], фторированием оксалатов металлов I и II группы [10] и реакцией ClF_3 и COF_2 в присутствии фторидов щелочных металлов [11]. Из перечисленных методов заслуживает внимания непосредственное взаимодействие окиси углерода с фтором:

$$2CO + 3F_2 \xrightarrow{AgF_2} CF_3{-}OO{-}CF_3$$

Выход перфторметилперекиси составляет 60% [9]. С 93%-ным выходом она получена из CF_3OF и COF_2 [12] и с 92%-ным выходом из ClF_3 и COF_2 в присутствии фторидов щелочных металлов [14].

Перфторэтилперекись получена фторированием солей трифторуксусной кислоты [13]

Перфтор-*трет*-бутилперекись получена фотолизом перфтор-*трет*-бутилгипохлорита [14]

$$(CF_3)_3COCl \xrightarrow{h\nu} (CF_3)_3C{-}OO{-}C(CF_3)_3$$

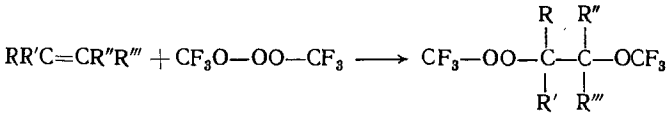
Выход этой перекиси 30%; образуются также $(CF_3)_2CO$, CF_3Cl и $COCl_2$. Эта же перекись, перфторамилперекись и 2-перекись 2-метилперфторпропила получены с выходом 40—80% при окислении фторированных спиртов [15]

$$2(CF_3)_2\underset{\underset{R}{|}}{C}OH \xrightarrow{ClF_3} (CF_3)_2\underset{\underset{R}{|}}{C}{-}OO{-}\underset{\underset{R}{|}}{C}(CF_3)_2$$

R = CF_3, C_2F_5 или CH_3

Полностью фторированные перекиси получают при комнатной температуре, а частично фторированные — при —78 °С.

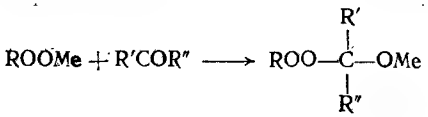
Интересным методом получения фторсодержащих алкилперекисей является присоединение триокиси перфторметила по кратным углерод-углеродным связям [16, 17]:



$R = R' = R'' = R''' = H$, $R = R' = R'' = R''' = F$,
$R = R' = R'' = F$, $R''' = Cl$, $R = R' = R'' = F$, $R''' = CF_3$,
$R = R'' = F$, $R' = R''' = CF_3$, $R = R'' = F''$, $R' = R''' = (CF_2)_3$

Триокись перфторметила получают взаимодействием $CsOCF_3$, CsF и F_2O и очищают (повторной конденсацией из ловушки в ловушку) до полного отделения CF_3OOF. Это — бесцветный газ с т. кип. минус 10—минус 20 °С; является довольно стабильным соединением с временем полураспада, равным ≈65 недель при 25 °С, и с энергией диссоциации триоксидной группы, равной 121,5—125,5 кДж/моль [13]. Исходные триокись и олефин перемешивают в реакторе при 65—73 °С в течение нескольких часов и выделяют фторалкилперекись с выходом до 80%.

В результате указанной реакции образуются несимметричные перекиси, содержащие трифторметоксильную группу. Несимметричные перфторалкилперекиси получены также фторированием солей трифторуксусной кислоты [13] и реакцией перфтор-*трет*-бутилалкоголята с F_2O [14]. Кроме того, несимметричные фторсодержащие перекиси (инициаторы полимеризации фторолефинов в водной среде) получают взаимодействием фторсодержащего кетона с гидроперекисью или с ее натриевой солью [18]:

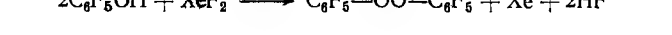


R — алкил C_1—C_8 или аралкил C_6H_5—$C[(CH_2)_nCH_3]_2$;
$n = 0 \div 2$; R′ и R″ — пергалогеналкилы CF_2—$(CFX)_m$—X
(X = F или Cl); $m = 0 \div 5$

Реакцию проводят без растворителя или в ацетонитриле при 0—20 °С. Выход, например, $(CH_3)_3C$—OO—C—$(CF_3)_2ONa$ равен 75%; т. пл. 86—87 °С (из метиленхлорида).

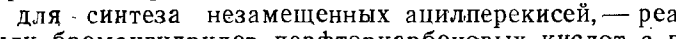
Перфторполиперекисные соединения получены окислением тетрафторэтилена [29].

Из перфторарилперекисей отметим перфторфенилперекись, полученную смешением 2 моль пентафторфенола с 1 моль дифторида ксенона при 0 °С или комнатной температуре в безводном ацетонитриле [35]:



Перекись выделена хроматографированием в тонком слое силикагеля. Это — твердое вещество (т. пл. 73—75 °С), тогда как простейшие перфторалкилперекиси являются газами или легкокипящими жидкостями.

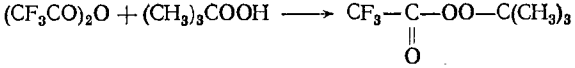
Перфторацилперекиси получают методом, широко используемым для синтеза незамещенных ацилперекисей, — реакцией хлор- или бромангидридов перфторкарбоновых кислот с перекисью натрия [19—21]:



$R = H$ или F; $n = 2 \div 24$; X = Cl или Br

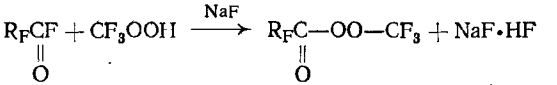
Перфторбензоилперекись получена взаимодействием хлорангидрида пентафторбензойной кислоты с перекисью водорода в щелочной среде при 0 °С; выход 60—75% [22, 23]. Перекись имеет т. пл. 76—78 °С (из петролейного эфира) и 72 °С (из смеси хлороформа и метилового спирта, охлажденной до —40 °С). В отличие от алифатических представителей этого класса, она не чувствительна к удару.

Фторсодержащие перэфиры получают обычными методами. Так, взаимодействием 16 г (0,08 моль) ангидрида трифторуксусной кислоты с 10 г (0,11 моль) *трет*-бутилгидроперекиси в присутствии 15 г пиридина в растворе 60 мл пентана получено [24] 6,1 г *трет*-бутилперокситрифторацетата



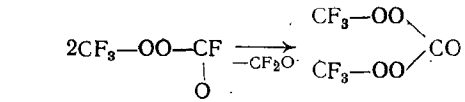
легко очищаемого перегонкой. Этот перэфир имеет константы [25]: т. кип. 23 °С при 33 гПа; $n_D^{20} = 1{,}3215$; $d_4^{20} = 0{,}918$.

Перфторпероксиэфиры получают взаимодействием фторангидридов перфторкарбоновых кислот с гидроперекисью перфторметила [26]:



Простейший из перэфиров CF_3—OO—CO—CF_3 кипит при 8,9 °С, тогда как перэфир CF_3—OO—CO—CH_3 кипит при 64,2 °С.

Перфторметилпероксифторформиат может быть получен (наряду с указанным методом) фотолизом фторформилперекиси [27] и реакцией $CF_2(OF)_2$ с COF_2 в присутствии CsF [28]. Из перфторметилпероксифторформиата при действии каталитических количеств воды с выходом до 80% образуется не CF_3OOH, а ди(перфторметилперокси)карбонат [29]:



Перфторпероксиэфиры — чрезвычайно нестабильные вещества.

Из перфторпероксикарбоновых кислот наиболее широко используется пероксиперфторуксусная кислота, получение которой идентично синтезу незамещенных пероксикарбоновых кислот.

Обычно пероксиперфторуксусную кислоту получают так [30]. В раствор 90%-ной перекиси водорода (4,1 мл, или 0,15 моль) в 100 мл метиленхлорида, охлажденный до 0 °С, приливают перфторуксусный ангидрид (26 мл, или 0,18 моль). При этой экзотермической реакции необходимо интенсивное перемешивание и охлаждение (в бане со льдом). Через 5 мин раствор доводят до комнатной температуры и он готов к использованию.

Вместо ангидрида можно использовать перфторуксусную кислоту [31]. Берут 90%-ную перекись водорода (5,1 мл, или 0,2 моль) и добавляют ее при 20 °С к 40 мл перфторуксусной кислоты. Равновесие устанавливается вскоре после смешения реагентов.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Введение фтора в молекулу перекиси существенно влияет на ее физико-химические свойства.

Ниже приведена энергия диссоциации перекисей алкилов ROOR по кислород-кислородной связи:

R	*E*, кДж/моль
CH_3	150,9±4,2 [32]
C_2H_5	142,8∓16,7 [32]
C_4H_9-*трет*	156,0 [32]
CF_3	195,0±3,3 [33]; 169,9±20,1 [34]

Из этих данных видно, что прочность кислород-кислородной связи с введением фтора в перекись повышается. По-видимому, этим можно объяснить малую реакционную способность перекиси перфторметила при взаимодействии ее с водными растворами иодидов металлов и другими реагентами [5].

Термическое разложение перекиси перфторметила идет по гомолитическому механизму:

$$CF_3—OO—CF_3 \longrightarrow 2CF_3O\cdot$$

Это доказывает образование полимера, содержащего перфторметоксигруппы, при разложении перекиси перфторметила в присутствии перфторпропилена [35]. Образующиеся перфторметоксильные радикалы рекомбинируют примерно с той же скоростью, что и незамещенные алкоксирадикалы [33, 36]:

Радикал	lg*A* (*A* в м$^{-1}$·с$^{-1}$)
$CH_3O\cdot$, $(CH_3)_2CHO\cdot$, $(CH_3)_3CO\cdot$	9,3 [36]
$CF_3O\cdot$	9,4 [33]
$CF_3O\cdot$ и F·	9,5 [33]

В результате рекомбинации образуются перекись и перфторметилгипофторит. Значительная часть перфторметоксильных радикалов разлагается

$$CF_3O\cdot \rightleftharpoons COF_2 + F\cdot$$

а реакция диспропорционирования

$$2CF_3O\cdot \rightleftharpoons CF_3OF + COF_2$$

для них нехарактерна.

При взаимодействии перекиси перфторметила с окисью азота при 100—177 °С образуются COF_2 и NOF [37]. Предполагают, что NO атакует атом фтора. Это способствует разрыву O—O-связи в молекуле перекиси:

$$\dot{O}N\cdots F—CF_2—OO—CF_3 \longrightarrow NOF + COF_2 + CF_3O\cdot$$

Образующиеся перфторметоксильные радикалы взаимодействуют с радикалоподобными частицами ·NO:

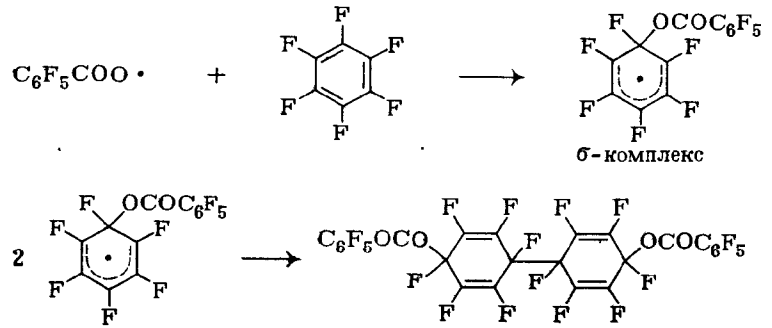
$$CF_3O\cdot + \dot{N}O \longrightarrow NOF + COF_2$$

Энергия активации реакции перекиси перфторметила с NO равна ≈90,7 кДж/моль.

Свойства перфторацилперекисей изучены на примере перекиси перфторбензоила. Ее разложение в бензоле при 79 °С идет быстрее, чем разложение перекиси бензоила [23]. Основные продукты — пентафторбензойная кислота (0,49—0,74 моль на 1 моль перекиси) и пентафтордифенил (0,62—0,65 моль). Выход кислоты наиболее высок при концентрации перекиси 0,22 моль и минимален при 0,005 моль.

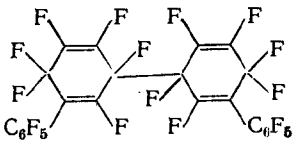
При реакции перекиси перфторбензоила с перфторбензолом при 80 °С основным продуктом является димер σ-комплекса, образующегося в результате присоединения перфторбензоилоксирадикала к перфторбензолу [38]:

$$(C_6F_5COO)_2 \longrightarrow 2C_6F_5COO\cdot$$

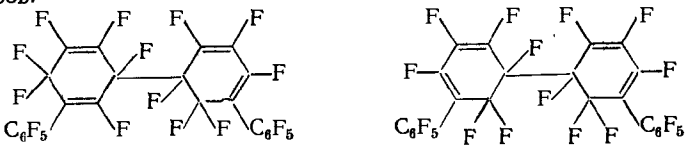


Так же протекает реакция с перфторнафталином в ацетонитриле при 85 °С [39]. Наряду с димерами получены пентафторбензойная кислота и нафтилпентафторбензоаты (96% α-изомера).

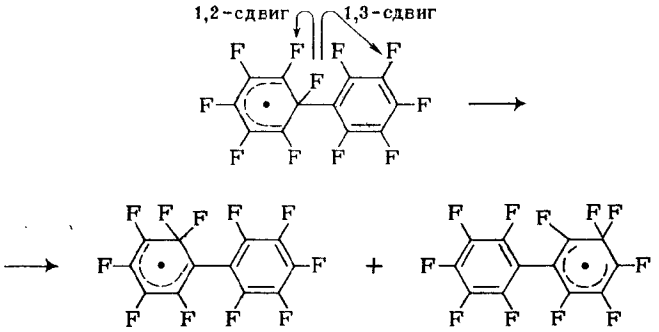
Разложение перекиси перфторбензоила в перфторбензоле при 200 °С идет с образованием [39] 3,3′-ди(перфтордифенил)перфтор-1,1′,4,4′-тетрагидродифенила-1,1′



и димеров:



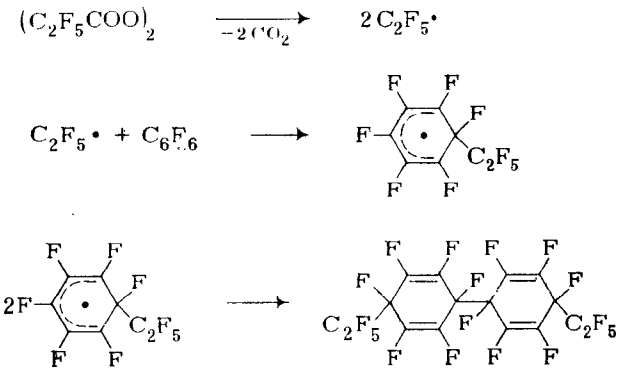
Образование димеров объясняется перегруппировкой в первоначально образующемся σ-комплексе:



Движущей силой миграции атомов фтора в σ-комплексе является увеличение стабильности вновь образующихся комплексов за счет участия пентафторфенильного кольца в делокализации неспаренного электрона.

Следует отметить бо́льшую термическую стабильность и более высокую электрофильность пентафторбензоатного радикала по сравнению с бензоатным. На это указывает более высокая степень α-замещения при разложении перекиси перфторбензоила в расплаве нафталина по сравнению с перекисью бензоила: соотношение α- и β-нафтилпентафторбензоатов равно 10 : 1, а соотношение α- и β-нафтилбензоатов равно 2,7 : 1 [39].

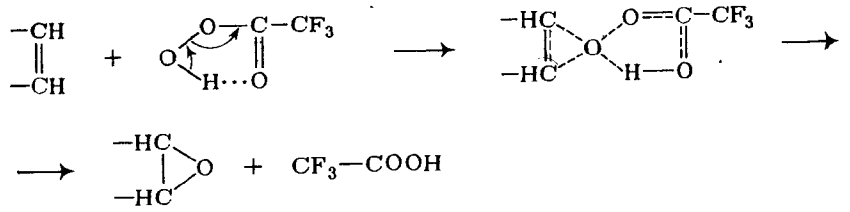
При реакции перекиси перфторпропионила с перфторбензолом (50 °С, 30 ч) выделены пространственные изомеры перфтор-4,4′-диэтил-1,1′, 4,4′-тетрагидродифенила, образующегося по схеме [41]:



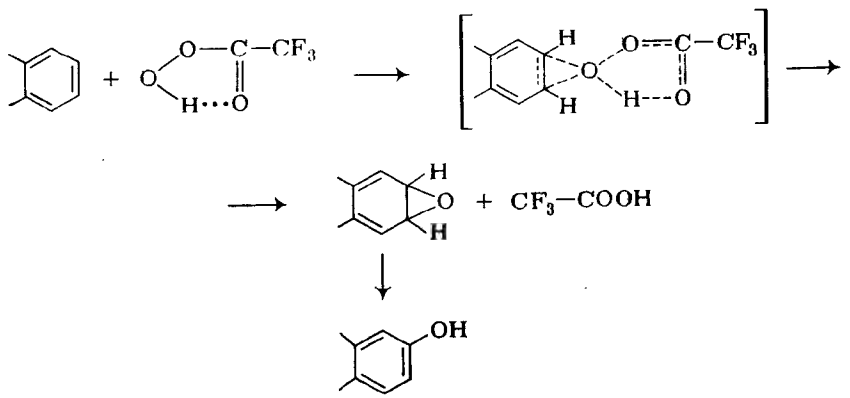
Из фторсодержащих перэфиров изучен *трет*-бутилперокситрифторацетат. Скорость его разложения существенно зависит от природы растворителя: константы скорости разложения при 100,6 °С в пентане, четыреххлористом углероде и хлорбензоле составляют соответственно $0{,}16 \cdot 10^{-4}$, $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ и $26{,}5 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$ [24]. Основными продуктами разложения в отсутствие растворителя являются трифторуксусная кислота и ее эфиры; выделяется только ≈3% двуокиси углерода от возможного количества. Это указывает, что преобладающим направлением является ионное разложение перэфира. При разложении в четыреххлористом углероде наряду с гетеролитическим происходит и гомолитическое разложение, приводящее к хлортрифторметану и трифторметану.

Пероксиперфторкарбоновые кислоты изучены на примере перокситрифторуксусной кислоты. Она более стабильна, чем пероксимуравьиная кислота. Если ее приготовить из 10 мл 90%-ной перекиси водорода и 130 мл трифторуксусной кислоты, такой раствор при 25 °С в течение 24 ч теряет 7% активного кислорода, через 48 ч 16% и через 72 ч 26% от начального. Еще более стабильны растворы перокситрифторуксусной кислоты, приготовленные из трифторуксусного ангидрида и перекиси водорода в метиленхлориде [30, 31].

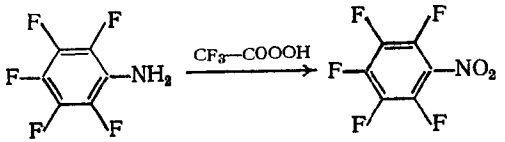
Перокситрифторуксусная кислота благодаря —I-эффекту CF_3-группы (σ*-константа Тафта равна +2,6) обладает высокими электрофильными свойствами и легко вступает в реакцию Прилежаева [40, 42]:



Электрофильный характер перокситрифторуксусной кислоты проявляется в гидроксилировании ею мезитилена (в присутствии BF_3), в результате чего получается мезитол с выходом 88% [43]. Интересно, что распределение изомеров при гидроксилировании типично для реакций электрофильного замещения в бензольном ядре [44]. Предполагают такой механизм гидроксилирования перокситрифторуксусной кислотой (идентичный эпоксидированию олефинов) [45]:



Перокситрифторуксусная кислота энергично окисляет ароматические амины в нитросоединения. Даже в случае малореакционноспособного пентафторанилина получают пентафторнитробензол с высоким выходом [46]:

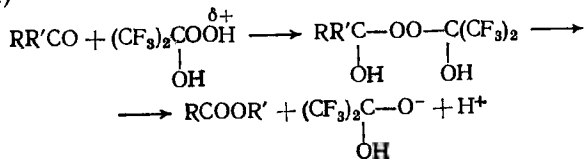


Такими же свойствами, как перокситрифторуксусная кислота, обладает аддукт гексафторацетона и перекиси водорода, получаемый смешением реагентов в метиленхлориде [47]. При действии

Таблица 35. **Продукты взаимодействия аддукта гексафторацетона и перекиси водорода с кетонами, аминами и мезитиленом**

Реагент	Продукт реакции	Выход, %
Метилизобутилкетон	Изобутилацетат	73
Метил-*н*-амилкетон	*н*-Амилацетат	81
Циклогексанон	Капролактон	50
Ацетофенон	Фенилацетат	34
Анилин	Нитробензол	65
Пентафторанилин	Декафторазобензол	10
Мезитилен	Мезитол	40

этого аддукта на кетоны образуются эфиры (реакция Байера—Виллигера)



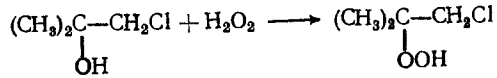
при действии на анилин — нитробензол, а на мезитилен — мезитол (табл. 35). Однако данный аддукт — более слабый окислитель, чем перокситрифторуксусная кислота: из пентафторанилина получается не нитробензол, а декафторазобензол с небольшим выходом.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ХЛОР- И БРОМСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Хлор- и бромсодержащие гидроперекиси, перекиси алкилов и ацилов и перэфиры достаточно хорошо изучены.

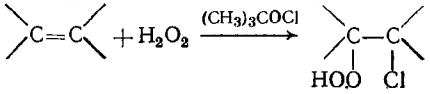
β-Хлор- и β-бромсодержащие гидроперекиси получают методами, применяемыми для синтеза иезамещенных гидроперекисей.

Алкилированием перекиси водорода хлорсодержащим бутиловым спиртом получена хлор-*трет*-бутилгидроперекись [48]:

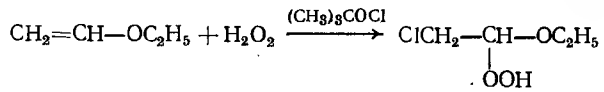


К смеси, приготовленной из 9,31 моль 95%-ной серной кислоты и 4 моль 30%-ной перекиси водорода, при 5—10 °С добавляют раствор 1-хлор-2-метилпропанола-2 в хлороформе (растворяют 1 моль спирта в 730 мл хлороформа) при 15 °С. Затем смесь энергично перемешивают в течение 48 ч при комнатной температуре. Продукт реакции, растворенный в хлороформе, отделяют, промывают водой, насыщенной сульфатом натрия, и сушат сульфатом магния. Хлороформ удаляют в вакууме при 40 °С. Гидроперекись выделяют перегонкой в вакууме; выход 62 г (50% от теоретического); т. кип. 51—61 °С при 266 Па. Перегонку ведут в присутствии 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезола (перегонку не следует вести до конца во избежание взрыва).

Алкилироваиие перекиси водорода олефинами в присутствии гипогалогенитов позволяет получить различные β-хлоргидроперекиси [49, 50]:

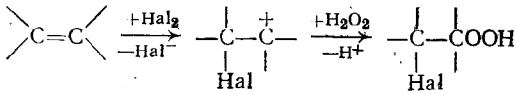


Реакцию проводят в интервале минус 20—минус 50 °С в среде тетрагидрофурана или диоксана. Алкилирование можно вести и виниловыми эфирами, реагирующими аналогично. Так из этилвинилового эфира получена соответствующая гидроперекись [51]:



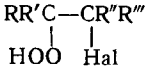
Реакцию ведут в диэтиловом эфире при минус 15—минус 20 °С. Т. кип. гидроперекиси 45,5—60 °С при 2 Па; $n_D^{20}=1{,}4432$.

Наиболее простым методом синтеза β-галогенгидроперекисей является взаимодействие олефина с галогеном и перекисью водорода. Предполагают [52], что реакция протекает через образование галогензамещенного иона карбония, реагирующего далее с перекисью водорода (Hal—Cl или Br)



В табл. 36 приведены синтезированные этим методом β-галогенгидроперекиси.

Таблица 36. β-Галогенгидроперекиси [52]



полученные взаимодействием олефина с галогеном и перекисью водорода

R	R′	R″	R‴	Hal	Выход и чистота, %	Т. кип., °С	n_D^{25}
CH_3	CH_2Cl	H	H	Br	54 (96)	56 (при 1,33 Па)	1,5093
CH_3	CH_2Cl	H	H	Cl	55 (98)	50 (1,33)	—
CH_3	CH_3	H	H	Br	47 (99)	33 (6,65)	1,4770
CH_3	$н$-C_3H_7	H	H	Br	38 (82)	56—57 (6,65)	—
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	Br	12 (100)	Т. пл. 95—96 °С	—
H*	—$(CH_2)_4$—	—	H	Br	27 (92)	—	—
H*	—$(CH_2)_4$—	—	H	Cl	32 (100)	64—66 (4)	1,4879

* Образуются циклические продукты.

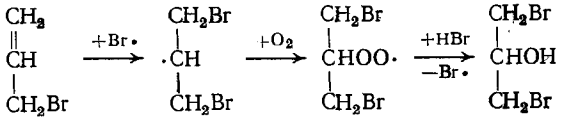
Методика синтеза, например 1-бромметил-1-хлорметилэтилгидроперекиси состоит в следующем. В раствор 9,2 г (0,10 моль) металлилхлорида в 90 мл 27%-ного раствора перекиси водорода (0,74 моль) в диоксане при 5—10 °С добавляют по каплям 16 г (0,2 моль) брома, растворенных в 120 мл диоксана. После добавления 100 мл воды эфирную фазу отделяют и промывают ее насыщенным раствором бикарбоната натрия и водой. После сушки сульфатом натрия и отгонки эфира получают 11,4 г гидроперекиси (54% в расчете на металлилхлорид). Т. кип. гидроперекиси 56 °С при 1,33 Па; $n_D^{25}=1{,}5093$.

Побочно при этом получаются продукты присоединения галогена и галогеноводорода. Например, при 54%-ном выходе 1-бромметил-1-хлорметилэтилгидроперекиси получены 1,2-дибром-3-хлор-2-метилпропан (выход 37%) и 1-бром-3-хлор-2-метилпропан (выход 8%).

Если в качестве галогенирующих средств применять N-галогенамиды, можно избежать образования дигалогенированных продуктов [53]. β-Хлоргидроперекиси получают взаимодействием эквимольных количеств N-хлорацетамида и олефина с 10-кратным избытком 98%-ной перекиси водорода, растворенной в диэтиловом эфире. Реакция медленно идет уже при комнатной температуре. Добавление *п*-толуолсульфокислоты в реакционную смесь при 0 °С приводит к бурной экзотермической реакции. Выход β-хлоргидроперекиссй 57—60%.

β-Бромгидроперекиси получают взаимодействием эквимольных количеств 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоина и олефина с 5-кратным избытком 98%-ной перекиси водорода, растворенной в диэтиловом эфире. Реакция протекает быстро при 0 °С, но наблюдается небольшое образование дибромида. Его устраняют, добавляя бромирующий агент в раствор олефина и перекиси водорода в эфире при —40 °С. Избыток перекиси водорода и амид удаляют, промывая реакционную смесь водой. Выход β-бромгидроперекиси 55—86%.

Галогенсодержащие гидроперекиси могут быть также получены окислением галогенолефинов в присутствии галогена. Так, при окислении аллилбромида (28 г) в безводном бензоле (250 мл) в присутствии сухого брома (5 мл) при комнатной температуре в течение 24 ч получено 1,3 г (выход 2,5%) 1,3-дибромпропил-2-гидроперекиси (т. кип. 66 °С при 1,33 Па; $n_D^{25}=1{,}5493$) [54]. Реакция протекает по радикальному механизму:



При окислении хлорпарафинов образуются α-хлоралкилгидроперекиси. Они являются нестабильными веществами [55, с. 255].

Жирноароматические галогенсодержащие гидроперекиси получены окислением галогенизопропилбензолов [56, с. 305—308]. Например, автоокисление *п*-хлоризопропилбензола проводят при 100 °С. Содержание гидроперекиси в оксидате через 48 ч достигает 40,4%. Выделяют гидроперекись в виде натриевой соли.

Таблица 37. **α-Хлоралкилперекиси, полученные гидрохлорированием α-оксиалкилперекисей**

α-Хлоралкилперекись	Выход, %	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
$CH_3—OO—CH_2Cl$	60	43—45 (при 27 гПа)	1,4150	1,1420
$(CH_3)_3C—OO—CH_2Cl$	77	51—54 (12 гПа)	1,4200	1,0999
$(CH_3)_3C—OO—CHCl(CH_3)$	81	40—41 (27 гПа)	1,4192	0,9230
$(CH_3)_3C—OO—CHCl(C_2H_5)$	78	45—46 (18,6 гПа)	1,4218	0,9710
$(CH_3)_3C—OO—CHCl(C_3H_7)$	80	48—50 (6,65 гПа)	1,4263	0,9583
$C_6H_5—C(CH_3)_2—OO—CH_2Cl$	55	89—92 (0,66 гПа)	1,5200	—

n-Хлоргидроперекись изопропилбензола имеет т. кип. 85 °С при 53,3 Па; $n_D^{20}=1{,}5389$; $d_4^{20}=1{,}1929$.

Автоокисление *n*-бромизопропилбензола проводят при 90°С; содержание гидроперекиси в оксидате достигает 58%. Выделяют гидроперекись *n*-изопропилбензола в виде натриевой соли. Это — белое кристаллическое вещество; т. пл. 43,5 °С. Аналогично получена гидроперекись *n*-иодизопропилбензола (т. пл. 56 °С).

β-Хлор и β-бромалкилперекиси получают прямым хлорированием алкилперекисей [57] при облучении УФ-светом или в присутствии галогенидов меди; можно также использовать пятихлористый фосфор и однохлористую серу. Выход хлор-*трет*-бутилперекиси 43%; т. кип. 55 °С при 26,6 гПа; $n_D^{20}=1{,}4211$. При более глубоком хлорировании получены дихлорперекиси.

Сравнительно недавно открыт новый класс хлоралкилперекисей — α-хлоралкилперекиси R—OO—CHR′Cl [57—59], полученные гидрохлорированием α-оксиалкилперекисей:

$$R—OO—CHR'OH \xrightarrow[-H_2O]{+HCl} R—OO—CHR'Cl$$

R = CH_3, $C(CH_3)_3$ или $C_6H_5C(CH_3)_2$;
R′ = H, CH_3, C_2H_5 или C_3H_7

Гидрохлорирование α-оксиалкилперекисей проводят в хлороформе в присутствии плавленого хлорида кальция при 0—2 °С. Выход α-хлоралкилперекисей составляет 77—97% (табл. 37). Это — подвижные жидкости со специфическим запахом.

Получение хлорметил-*трет*-бутилперекиси. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, барботером и хлоркальциевой трубкой, помещают 12 г (0,1 моль) оксиметил-*трет*-бутилперекиси, растворенной в 10 мл безводного хлороформа, и 5 г плавленого хлорида кальция. Поддерживая температуру 0—2 °С, при перемешивании пропускают сухой хлористый водород в течение 1 ч, а затем температуру постепенно повышают до комнатной. После 2—3 ч выдерживания удаляют растворитель и избыток HCl при понижением давлении, а остаток перегоняют. Выход хлорметил-*трет*-бутилгидроперекиси 10,9 г (77%); т. кип. 28 °С при 10,6 гПа; $d_4^{20}=1{,}0999$; $n_D^{20}=1{,}4200$.

По этому же методу была получена хлорметилперекись при минус 10—минус 5 °С:

$$HOCH_2—OO—CH_2OH \xrightarrow[-2H_2O]{+2HCl} ClCH_2—OO—CH_2Cl$$

Выход 55%; т. кип. 56—57 °С при 2 гПа; $n_D^{20}=1{,}4510$; $d_4^{20}=1{,}3641$. Реакция, по-видимому, протекает с участием карбкатиона (I), в котором перекисная группа способствует делокализации положительного заряда, стабилизируя его и облегчая протекание процесса:

$$ROO—CH(R')—OH \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} ROO—CH(R')—\overset{+}{O}H_2 \overset{-H_2O}{\underset{+H_2O}{\rightleftharpoons}}$$

$$\rightleftharpoons \left[ROO—\overset{+}{C}H(R') \longleftrightarrow ROO=\overset{+}{C}H(R')\right] \overset{+Cl^+}{\underset{-Cl^+}{\rightleftharpoons}} ROO—CHCl(R')$$

I

На это, в частности, указывает малая реакционная способность β-оксиалкилперекисей (отсутствует подобная стабилизация катиона) при гидрохлорировании — реакция идет 6 ч, выход β-хлорэтил-*трет*-бутилперекиси составляет 15—20%. β-Хлоралкилперекиси можно получить, обрабатывая β-оксиалкилперекись хлористым тионилом [60].

Другим методом получения α-хлоралкилперекисей является их синтез из гидроперекисей и альдегидов, исключающий непосредственное выделение перекисных полуацеталей [61, 62]:

$$ROOH + R'CHO \xrightarrow{+H^+} \left[ROO—CH(OH)(R')\right] \xrightarrow[-H_2O]{+HCl} ROO—CHCl(R')$$

Синтез по данному методу лучше проводить по прописи, приведенной для α-хлорпропил-*трет*-бутилперекиси [62].

В реактор, снабженный барботером, помещают 0,2 моль пропионового альдегида, растворенного в 10 мл безводного хлороформа, и 0,2 моль *трет*-бутилгидроперекиси, растворенной в 20 мл хлороформа. При 15—20 °С энергично пропускают хлористый водород до выделения теоретического количества воды. Органический слой отделяют и сушат хлористым кальцием. Хлороформ отгоняют, а остаток перегоняют. Выход перекиси 24 г (72%); т. кип. 34—36 °С при 4 гПа; $n_D^{20}=1{,}4211$; $d_4^{20}=0{,}9690$.

В качестве примесей образуются ди-*трет*-бутилпероксиацетали соответствующих альдегидов.

Таблица 38. **α-Хлоралкиловые эфиры α-оксиалкилперекисей**

ROO—CH(R′)—O—CHCl(R″)

R	R′	R″	Выход, %	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
$C(CH_3)_3$	H	H	60	35—36 (при 8 гПа)	1,4265	1,0900
$C(CH_3)_3$	H	CH_3	52	43—46 (10,6 гПа)	1,4180	1,0203
$C(CH_3)_3$	CH_3	CH_3	41	41—46 (13,3 гПа)	1,4160	1,0275
CH_3	H	CH_3	37	26—28 (20 гПа)	1,4145	1,1120

α-Хлорэфиры, содержащие алкилперекисную группу, получены по методу Анри — Литершайда [63, 64]

$$ROO{-}CHOH + R''CHO + HCl \rightleftharpoons ROO{-}CH(R'){-}O{-}CHCl(R'') + H_2O$$

R — $(CH_3)_3C$ или CH_3, R′ и R″ — H или CH_3

Реакцию необходимо проводить в среде растворителя (предпочтительно хлороформа) при минус 25—минус 15 °С и соотношении перекисного спирта и альдегида, равном 1 : (1,25—1,5). Хлористый водород следует вводить в реакционную смесь в большем количестве, чем требуется по уравнению реакции. В начальный момент хлористый водород пропускают сначала медленно (во избежание резкого подъема температуры), а затем энергично. Избыток HCl отдувают азотом. Выход α-хлорэфиров 37—60%. Все синтезированные α-хлорэфиры (табл. 38) — бесцветные подвижные жидкости с резким запахом; на воздухе дымят и быстро разлагаются.

В процессе синтеза наблюдается ряд побочных реакций. При синтезе хлорэфиров оксиметил-*трет*-бутилперекиси выделена перекись хлорметил-*трет*-бутила. При гидрохлорировании смеси оксиметил-*трет*-бутилперекиси и уксусного альдегида выделены α-хлорэтил-*трет*-бутилперекись, ди-*трет*-бутилперацеталь и ди-*трет*-бутилпероксиметилацеталь.

Хлор- и бромсодержащие перекиси ацилов получают обычными методами — по реакции хлорангидридов кислот с перекисью натрия [66]:

$$2RCOCl + Na_2O_2 \xrightarrow[-2NaCl]{} RC(=O){-}OO{-}C(=O)R$$

$$RCOCl + NaOO{-}C(=O){-}C_6H_5 \xrightarrow[-NaCl]{} RC(=O){-}OO{-}C(=O){-}C_6H_5$$

R — CH_3CCl_2, $ClCH_2CCl_2$, $BrCH_2CH_2$ или $(CH_3)_2CCl$

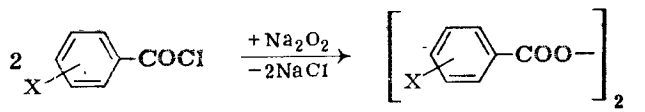
Симметричные галогенацилперекиси образуются при быстром приливании хлорангидрида галогенсодержащей кислоты в водный

раствор перекиси натрия при минус —0 °С. Выход перекисей составляет 55—60%:

Перекись	Выход, %	Т. пл., °С
α,α-Дихлорпропионила	55	20—22
α,α,β-Трихлорпропионила	58	23—25
α-Хлоризобутирила	60	19—21
β-Бромпропионила	60	32—33
α,α-Дихлорпропионилбензоила	55	76—77
α,α,β-Трихлорпропионилбензоила	60	88—89
α-Хлоризобутирилбензоила	60	92—94
β-Бромпропионилбензоила	60	94—95

При получении несимметричных галогенацилбензоилперекисей реакцию ведут, приливая хлорангидрид галогенсодержащей кислоты к натриевой соли пербензойной кислоты в хлороформе при 0 °С. Выход до 60%.

Аналогично получают перекиси хлор бро н иодбензоилов:



Реакцию проводят в толуоле, циклогексане [67] или ацетоне [68]. Выход полученных перекисей и температура их плавления указаны ниже [67—73]:

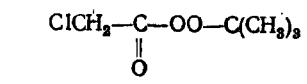
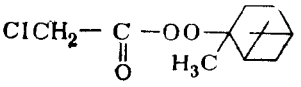
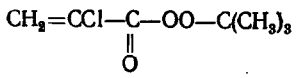
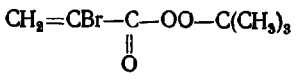
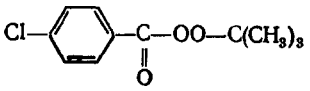
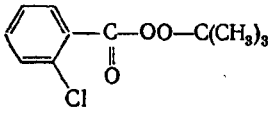
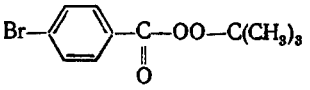
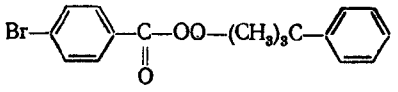
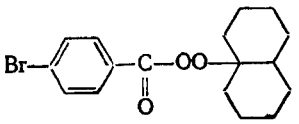
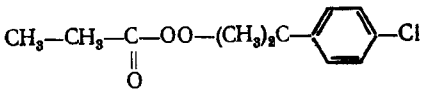
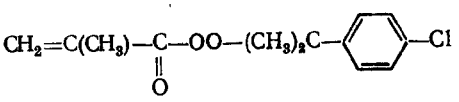
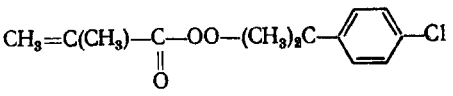
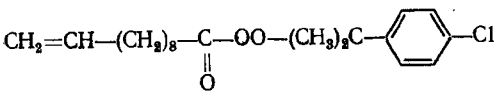
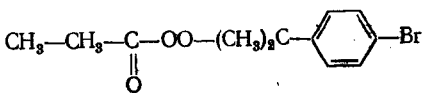
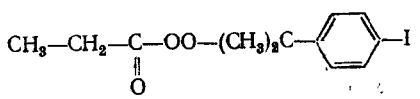
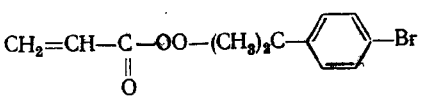
Перекись	Выход, %	Т. пл.
о-Хлорбензоила	75	95
м-Хлорбензоила	84	123
п-Хлорбензоила	71	140
2,4-Дихлорбензоила	—	106
2,3,4,5-Тетрахлорбензоила	—	154
о-Бромбензоила	50*	108
м-Бромбензоила	55	131
п-Бромбензоила	34	151—152
3,4,5-Трибромбензоила	40	116
о-Иодбензоила	32	90
м-Иодбензоила	—	128
п-Иодбензоила	—	157

* Выход указан для ацилирования перекиси в рода хлорангидридом галогенсодержащей кислоты в присутствии пиридин

Галогенбензоилперекиси представляют собой кристаллические вещества; температура их плавления возрастает при переходе от *орто*- к *мета*- и *пара*-изомерам.

Галогенсодержащие перэфиры получают теми же методами, что и для незамещенных соединений — реакцией хлорангидридов галогенсодержащих кислот с гидроперекси-

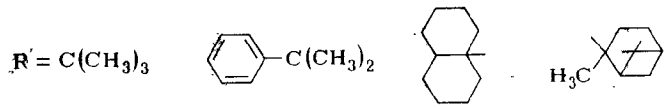
Таблица 39. **Галогенсодержащие перэфиры**

№ соединения	Перэфир	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
1		—	1,4366	1,1081	[74]
2		—	1,4760	1,1240	[75]
3		35 (при 6,65 гПа)	1,4450	1,0950	[79, с. 67]
4		43 (6,65)	1,4626	1,3450	[79, с. 67]
5		т. пл. 47—48 °С	—	—	[80]
6		—	1,5160	1,2588	[74]
7		т. пл. 43	—	—	[74]
8		т. пл. 80—81	—	—	[76]
9		т. пл. 87—88	—	—	[78]
10		—	1,5158	1,1447	[79, с. 67]
11		—	1,5243	1,1890	[79, с. 67]
12		—	1,5210	1,1470	[79, с. 67]
13		—	1,5020	1,0330	[79, с. 67]
14		—	1,5360	1,3486	[79, с. 67]
15		—	1,5575	1,5053	[79, с. 67]
16		—	1,5484	1,3890	[79, с. 67]

сями в присутствии оснований [24, 74—78; 79, с. 64]:

$$RCOCl + R'OOH \longrightarrow RCOOOR'$$

R — $ClCH_2$, CCl_3, $CH_2{=}CHCl$, $CH_2{=}CHBr$, *n*-ClC_6H_4, *n*-BrC_6H_4, *o*-BrC_6H_4, *o*-IC_6H_4;



Перэфиры с галогеном в аралкильном остатке получены взаимодействием натриевой соли галогенаралкилгидроперекиси с хлорангидридом галогенсодержащей кислоты в растворителе при 0—5 °С [79, с. 64].

В табл. 39 представлены некоторые из галогенсодержащих перэфиров. В отличие от *трет*-бутилпербензоата (т. кип. 70,5—72 °С при 26,6 Па [81]), представляющего собой подвижную жидкость, *трет*-бутил-*п*-бром- и *п*-хлорпербензоаты — кристаллические вещества. Плотность галогензамещенных перэфиров выше 1 и сильно возрастает при переходе от хлор- к бром- и иодпроизводным (соединения 10, 14 и 15, 3 и 4, 11 и 16).

Галогенсодержащие пероксикарбоновые кислоты алифатического ряда в чистом виде не выделены. Пероксимонохлоруксусная кислота получена с 50—60%-ным содержанием при добавлении хлоруксусного ангидрида или кислоты в смесь 30%-ной перекиси водорода и серной кислоты, приготовленной при охлаждении на ледяной бане. После 24 ч выдерживания при комнатной температуре смесь экстрагируют метиленхлоридом, который затем выпаривают при 0 °С. Кислота имеет $pK_a = 7{,}2$ [82].

Получены также пероксигалогенбензойные кислоты, представляющие собой кристаллические вещества [83].

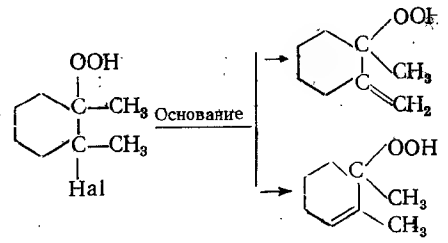
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОР- И БРОМСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследованы превращения хлор- и бромгидроперекисей под действием органических оснований.

При действии на 3-хлор(бром)-2,3-диметил-2-гидропероксибутан органических оснований в виде раствора в метиловом спирте при 0—30 °С в результате дегидрогалогенирования получают алкил(арил)гидроперекись с выходом 70—72% [53]:

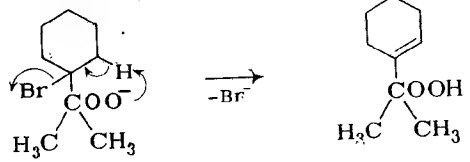
$$(CH_3)_2C(Hal)-C(OOH)(CH_3)_2 \xrightarrow{-HHal} CH_2{=}C(H_3C)-C(OOH)(CH_3)_2$$

Из 2-хлор(бром)-1,2-диметилциклогексилгидроперекисей получены 2-метилен-1-метилциклогексил-1-гидроперекись и 1,2-диметил-2-циклогексенил-2-гидроперекись:



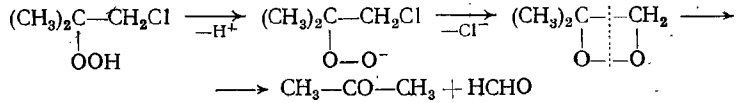
Выход бромпроизводного в два раза выше, чем выход хлорпроизводного.

Исследования дегидробромирования (раствором CH_3ONa в CH_3OH при 0 °С) β-бромгидроперекисей, полученных на основе изопропилиденциклогексана, позволили предположить внутримолекулярный E2-механизм этой реакции [84]:

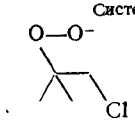
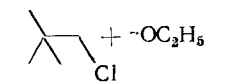
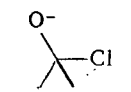


Термодинамические параметры найдены для дегидробромирования 3-бром-2,3-диметилбутил-2-гидроперекиси и равны: $\Delta H^{\neq} = 91{,}2$ кДж/моль, $\Delta S^{\neq} = 20{,}9$ Дж/(К·моль) [85].

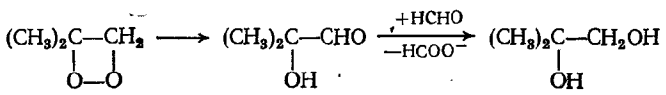
В работах [48, 53] при действии оснований на β-галогенгидроперекиси получены, кроме того, карбонильные соединения — как результат разрыва углерод-углеродной связи. Исследование продуктов и кинетики разложения хлор-*трет*-бутилгидроперекиси в водно-метанольных растворах едкого натра при 16—40 °С привело к выводу, что реакция протекает через образование 1,2-диоксетана (лимитирующая стадия) [48]:



Интересно, что реакционная способность пероксианионов выше, чем у алкоксианионов:

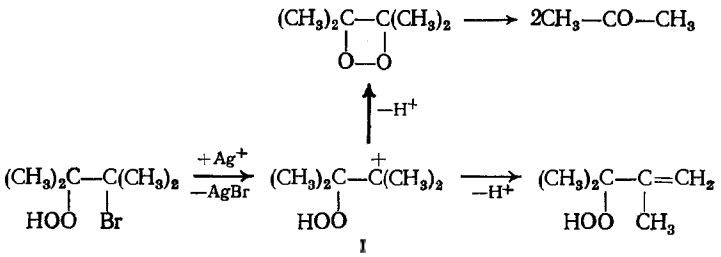
Система	k при 30 °С, с$^{-1}$	$k_{отн}$
	$2{,}35 \cdot 10^{-3}$	$2{,}35 \cdot 10^{4}$
	$1 \cdot 10^{-7}$	1,0
	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	$6{,}4 \cdot 10^{2}$

Мономолекулярное разложение 1,2-диоксетана на ацетон и формальдегид идет с небольшой энергией активации (в 60%-ном метаноле при ионной силе 1,58 имеем: $E_{акт}=79{,}8$ кДж/моль, $\Delta H^{\neq}=77{,}2$ кДж/моль, $\Delta S^{\neq}=-44{,}3$ Дж/(К·моль). Возможно также превращение 1,2-диоксетана в диол, катализируемое основаниями:

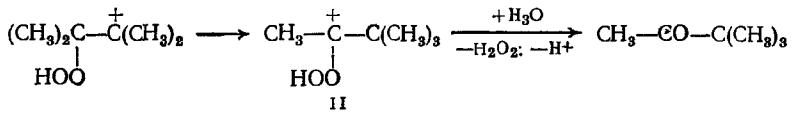


Для данного процесса $E_{акт}=68{,}1$ кДж/моль, $\Delta H^{\neq}=65{,}5$ кДж/моль, $\Delta S^{\neq}=-72{,}7$ Дж/(К·моль).

При взаимодействии 3-бром-2,3-диметил-2-гидропероксибутана с перхлоратом серебра в спирте или воде наряду с аллилгидроперекисью и ацетоном образуется еще и пинаколин [85]. Предполагают, что реакция протекает через образование карбкатиона I



и образование пинаколина объясняется изомеризацией карбкатиона I в карбкатион II:



Термическое разложение β-галогенгидроперекисей исследовано на примере разложения гидроперекиси 2-хлорциклогексила в бензоле при 140—160 °С [86]. Отмечен первый порядок реакции. По сравнению с гидроперекисью циклогексила (энергия активации термического разложения равна 128 кДж/моль) хлорсодержащая гидроперекись несколько более стабильна (энергия активации 131,1 кДж/моль). Энтропия активации не меняется и для обеих гидроперекисей равна —42,7 Дж/(К·моль) при 150 °С.

Наиболее доступным классом галогенсодержащих перекисей являются α-хлоралкилперекиси. Исследования их реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения галогена с целью синтеза замещенных органических перекисей весьма перспективны.

Анализ электрониой структуры α-хлоралкилперекисей и исследование их гидролиза в смеси 87,65% диоксана+12,35% воды при

20 °С показали (табл. 40), что наблюдается удовлетворительная корреляция констант скорости гидролиза (уравнение первого порядка) со степенью компенсации положительного заряда ΣQ_2 в карбкатионе такой общей формулы [87, 88]:

Полярность связи С—Cl, оцененная по разности зарядов и равная

$$\Delta Q_{C-Cl}=Q_1(C)-Q_1(Cl)$$

и энергия активации $E_{акт}$, определенная по разности электронных энергий конечных и исходного состояний (в основу положена схема ионнзации по С—Cl-связи), для рассмотренных в табл. 40 соединений меняются мало.

Приведенные факты указывают, что наиболее вероятным является S_N1-механизм гидролиза. Легкость гидролиза определяется стабильностью образующегося карбониевого катиона. Наиболее стабильным является катион $CH_3\overset{+}{O}=CH_2$ (степень компенсации положительного заряда максимальна; нескомпенсированная часть равна всего 0,08). Замена метильного радикала на алкоксигруппу приводит за счет —*I*-эффекта к увеличению нескомпенсированной части положительного заряда, к понижению стабильности карбкатиона $RO\overset{+}{O}=CH_2$ и к уменьшению реакционной способности α-хлоралкилперекиси в реакции S_N1. Влияние заместителя находится в соответствии с индукционными константами Тафта, которые монотонно изменяются в рассматриваемом ряду [89]: $\sigma^{+}_{OCH_2Cl} > \sigma^{+}_{OCH_3} > \sigma^{+}_{CH_3}$. Следовательно, влияние заместителя на реакционный центр передается путем поляризации связей за счет индуктивного эффекта, что находится также в соответствии с чисто атомными заселенностями $p_{пп}$—АО кислорода в пероксикарбкатионе.

По аналогичным закономерностям протекает сольволиз α-хлоралкилперекисей в безводном этиловом спирте и в 95—98%-ных растворах этилового спирта в воде при 0, 10, 20 и 25 °С [90, с. 258—264]. На S_N1-механизм сольволиза указывают следующие факторы:

1) прямая зависимость логарифмов констант скорости сольволиза хлорметил-*трет*-бутилперекиси и *трет*-бутилхлорида в системе $C_2H_5OH+H_2O$ при 25 °С;

2) величина m (мера чувствительностн соединения к «ионизирующей силе» растворителя в уравненин Уинстейна — Грюнвальда [91]: $\lg k=mY+\lg k_0$) для сольволиза хлорметил-*трет*-бутилперекиси равна 1,06. Известно, что значения m близки к 1,00 для сольволиза галогенпроизводных, протекающего по S_N1-механизму, и равны 0,2—0,5, когда наблюдается в основном S_N2-механизм [92].

Способность α-хлоралкилперекисей к сольволизу также меньше, чем у α-хлорэфиров: энергия активации сольволиза хлорме-

Таблица 40. **Рассчитанные параметры электронной структуры относительная «энергия активации» и экспериментальные константы**

Структура	$Q_1(C)$	$Q_2(C)$	$Q_1(Cl)$
$CH_2Cl—O_\alpha O_\beta—{}^*CH_2Cl$	0,67	1,20	—0,28
$CH_3—O_\alpha O_\beta—CH_2Cl$	0,81	1,10	—0,23
$CH_3—O_\alpha O_\beta—CHCl(CH_3)$	0,88	1,10	—0,31
$CH_3—O_\beta—CH_2Cl$	0,64	1,10	—0,30

тил-*трет*-бутилперекиси в безводном этиловом спирте составляет 69,5 кДж/моль [90], а для хлорметилового эфира эта величина равна 60,6 кДж/моль [92]. Тем не менее α-хлоралкилперекиси являются достаточно активными соединениями в реакциях нуклеофильного замещения. Разложение же их по О—О-связи идет с заметной скоростью лишь выше 100 °С [90, с. 298], и это позволяет осуществлять различные превращения с сохранением О—О-связи.

Синтез нитросоединений с перекисной группой по реакции с нитритом серебра проводят в ацетонитриле при 0 °С [58; 93, с. 16—21]:

$$ROO—CH_2Cl + AgNO_2 \xrightarrow[-AgCl]{} ROO—CH_2NO_2$$

R—CH_3 или $C(CH_3)_3$

$$ClCH_2—OO—CH_2Cl + 2AgNO_2 \xrightarrow[-2AgCl]{} O_2NCH_2—OO—CH_2NO_2$$

Выход нитроперекиси 60%. При реакции с нитритом натрия в диэтиловом эфире получена перекись с нитритной группой.

Синтез фосфорсодержащих перекисей осуществлен по реакции Михаэлиса — Беккера [94]

$$(CH_3)_3C—OO—CH_2Cl + (CH_3O)_2PONa \xrightarrow[-NaCl]{} (CH_3)_3C—OO—CH_2—P(OCH_3)_2O$$

в безводном диэтиловом эфире при комнатной температуре. Выход диметилового эфира *трет*-бутилпероксиметилфосфоновой кислоты равен 47%.

Синтез нитрилов с перекисной группой проводят по реакции α-хлоралкилперекисей с цианидом меди [93]

$$2(CH_3)_3C—OO—CH_2Cl \xrightarrow[-Cu_2Cl_2]{+2CuCN} 2(CH_3)_3C—OO—CH_2CN$$

в кипящем диэтиловом эфире в течение 1 ч; выход нитрила 57%.

α-хлоралкилперекисей, α-хлорэфира (1) и их карбкатионов (2), скорости гидролиза

$\Delta Q_{C—Cl}$	$Q_1(O_\alpha)$	$Q_2(^*C)$	$k\cdot10^4$, с$^{-1}$	$E_{акт}$, отн. ед.	ΣQ_2
0,95	—0,59	—0,57	0,546	1,004	0,63
1,04	—0,64	—0,58	4,54	1,000	0,62
1,19	—0,62	—0,60	92,1	0,989	0,37
0,94	—1,10	—1,00	900	1,000	0,08

Синтез сложных эфиров α-оксиалкилперекисей проводят по реакции α-хлоралкилперекиссй с солями карбоновых кислот [62; 93, с. 16—21; 95]:

$$(CH_3)_3C—OO—CHRCl + R'COOMe \xrightarrow[-MeCl]{} (CH_3)_3C—OO—CHRO—COR'$$

R — H, CH_3, C_2H_5 или *н*-C_3H_7; R' — CH_3, $CH=CH_2$,

$C(CH_3)=CH_2$, $CH=CH—CH_3$, X-C$_6$H$_4$-N=N-C$_6$H$_4$-X

(X = H, Alk, AlkO или NO_2); Me — K, Na или Ag

Выход сложных перекисных эфиров составляет 41—88%.

Приведем типовую пропись на примере синтеза 1 *трет*-бутилперокси-1-акрилоилоксиэтаиа [62]:

$$(CH_3)_3C—OO—CH(CH_3)—O—CO—CH=CH_2$$

В реактор с мешалкой загружают 0,05 моль акрилата натрия, 3 мл акриловой кислоты и раствор 0,05 моль α-хлорэтил-*трет*-бутилперекиси в 100 мл гексана. После 3 ч перемешиваиия при 40—50 °С раствор отфильтровывают, промывают 10%-ным раствором соды и водой, а затем сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя продукт подвергают адсорбционной хроматографии на колонне (носитель — 105 г окиси алюминия 2-й степени активности). Вымывают гексаном 0,47 г смеси ди-*трет*-бутилпероксиэтана и целевого продукта. Смесью диэтилового эфира с гексаном (1 : 9) вымывают 8,25 г непредельной перекиси. Выход перекиси 88%; $n_D^{20}=1,4211$; $d_4^{20}=0,9691$.

Синтез простых эфиров α-оксиалкилперекисей осуществляют по реакции α-хлоралкилперекисей с алифатическими, алициклическими и ароматическими спиртами или со спиртами, содержащими перекисную группу [90, с. 283—288; 96]:

$$(CH_3)_3C—OO—CHRCl + R'OH \xrightarrow[-HCl]{} (CH_2)_2C—OO—CHROR'$$

R — H, CH_3, C_2H_5 или *н*-C_3H_7; R' — CH_3, *н*-C_3H_7,

$CH_2=CHCH_2$, $CH_2CH(NO_2)CH_3$, цикло-C_6H_{11}, C_6H_5 или $(CH_3)_3COOCH_2$

Реакцию проводят в инертном растворителе (пентан, гексан, CCl_4) при 30—50 °С, отдувая HCl азотом. Выход пероксиэфиров 73—95%.

Синтез ди-*трет*-бутилпероксиметилового эфира [96, 97]:

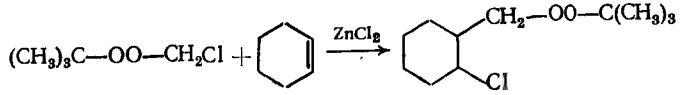
$$[(CH_3)_3C—OO—CH_2—]_2O$$

К раствору 3,6 г (0,03 моль) оксиметил-*трет*-бутилперекиси в 30 мл *н*-пентана при перемешивании приливают 5,2 г (0,03 моль) хлорметил-*трет*-бутилперекиси. Через реакционную смесь пропускают азот до прекращения выделения хлористого водорода. Затем реакционную смесь нейтрализуют, сушат безводным сульфатом магния и после удаления растворителя и летучих примесей в вакууме получают ди-*трет*-бутилпероксиметиловый эфир с выходом 72%; $n_D^{20}=1{,}4175$; $d_4^{20}=0{,}9670$.

Синтез циклогексилового эфира α-оксиэтил-*трет*-бутилперекиси [96]. Эквимольные количества (по 0,1 моль) циклогексанола и α-хлорэтил-*трет*-бутилперекиси в 50 мл CCl_4 выдерживают в течение 3 ч при 38—40 °С, перемешивая реакционную смесь и отдувая выделяющийся хлористый водород сухим азотом. Реакционную смесь отмывают до нейтральной реакции 10%-ным раствором соды и водой и сушат хлористым кальцием. После удаления растворителя в вакууме получают простой эфир. Выход 89%; $n_D^{20}=1{,}4335$; $d_4^{20}=0{,}9192$.

Большая часть простых пероксиэфиров легко перегоняется при пониженном давлении без разложения.

Реакция присоединения α-хлоралкилперекисей по С=С-связи. Подобно α-хлорэфирам, хлорметилалкилперекиси легко вступают в эту реакцию. Например, при взаимодействии хлорметил-*трет*-бутилперекиси с циклогексеном в присутствии хлористого цинка в четыреххлористом углероде при комнатной температуре с достаточно высоким выходом образуется 1-хлор-2-*трет*-бутилпероксиметилциклогексан [93, с. 17]:



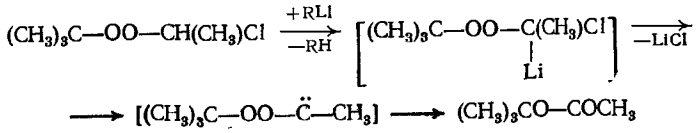
выход 64% от теоретического

Таким образом видно, что α-хлоралкилперекиси по свойствам сходны с α-хлорэфирами [98]; эти перекиси широко используются в органическом синтезе.

Интересны реакции α-хлорэтил-*трет*-бутилперекиси с металлоорганическими соединениями [99, 100]. Магнийорганические соединения реагируют путем обмена атома хлора на органический радикал, давая соответствующие перекиси с выходом 50—60% [99]. Аналогично реагирует диметилкадмий [100]:

выход 50%

Литийорганические соединения (*н*-бутил- и фениллитий) наряду с этой реакцией вызывают перегруппировку перекиси в сложный эфир, протекающую через образование перекисного производного карбена [100]:



α-Хлорэфиры, содержащие перекисную группу, также используют для получения замещенных органических перекисей по общей схеме [101], приведенной на следующей странице.

По реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения α-хлорпероксиэфиры менее активны, чем незамещенные α-хлорэфиры. Например, константа скорости сольволиза хлорметилового эфира оксиметил-*трет*-бутилперекиси в 98%-ном этиловом спирте при 25 °С равна $3{,}98\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$ (сольволиз описывается уравнением первого порядка, температурная зависимость константы скорости подчиняется уравнению Аррениуса), а константа скорости сольволиза хлорметилового эфира в этих же условиях равна $2{,}99\cdot10^{-1}$ $с^{-1}$. Таким образом, замена атома водорода в хлорметиловом эфире CH_3OCH_2Cl на группу $(CH_3)_3COO$ при переходе к перекисному хлорэфиру $(CH_3)_3COOCH_2OCH_2Cl$ резко снижает подвижность галогена за счет *I*-эффекта *трет*-бутилпероксильной группы. При этом наблюдается удовлетворительная корреляция констант скорости сольволиза α-хлорэфиров XCH_2OCH_2Cl и индукционных σ_I-констант заместителей X (рис. 21).

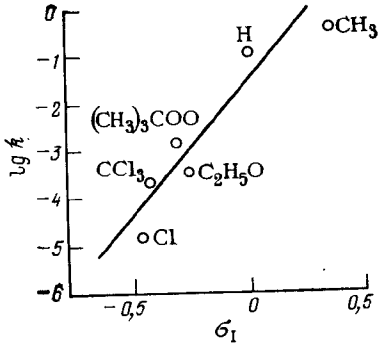


Рис. 21. Корреляция между константами скорости сольволиза α-хлорэфиров и индукционными σ-константами заместителей.

Таблица 41. **Константы скорости термического разложения (k_1) и реакций с бромом (k_2) галогензамещенных перекисей ацилов (растворитель — хлорбензол)**

Перекись	Температура, °С	$k_1\cdot10^4$, $с^{-1}$	$k_2\cdot10^4$, $с^{-1}$	$\beta=\frac{k_2}{k_1}$
Бутирила	80	1,28	3,56	2,0
	90	2,95	6,98	2,4
2-Бромбутирила	50	5,15	10,34	2,0
	60	16,02	38,40	2,4
2-Хлорбутирила	50	6,40	15,45	2,4
	60	20,51	53,32	2,5
2,2-Дихлорпропионила	50	8,25	23,20	2,8
	60	25,83	77,49	3,0

Получение замещенных органических перекисей из α-хлорперекисей фтора

Галогенацилперекиси вступают в реакции с сохранением О—О-связи. Например, при взаимодействии с нитритом серебра получена α-нитробутирилперекись [90, с. 254—257]:

X — Cl или Br

Реакцию проводят в ацетонитриле при минус 2—0 °С. Хлор обменивается с трудом, и выход нитроперекиси составляет 3—4%; бром значительно более реакционноспособен, и обмен происходит с выходом нитроперекиси до 45%.

Термическое разложение α-галогенацилперекисей (протекает по первому порядку) и их реакции с бромом (в четыреххлористом углероде или хлорбензоле) идут значительно быстрее, чем для перекиси бутирила. В табл. 41 приведены константы скорости термического разложения галогензамещенных перекисей ацилов и их реакций с бромом [102].

При разложении галогенацилперекисей, например перекиси 2-бромбутирила, в хлорбензоле происходит практически полное декарбоксилирование (получено 1,97 моль CO_2 на 1 моль перекиси). Высокая скорость разложения и теоретический выход CO_2 приводят к выводу о возможности согласованного разложения α-галогенацилперекисей по О—О- и С—С-связям:

X — Cl или Br, R — CH_3, C_2H_5 или Cl, R′ — H или Cl

Разложение хлор- и бромацилперекисей происходит одновременно по нескольким связям, по-видимому: 1) благодаря особенностям электронной структуры исходной молекулы и 2) из-за возможности хлора и брома участвовать в стабилизации образующихся алкильных радикалов путем мезомерного эффекта, приводящего к распределению части электронной плотности неспаренного электрона на этих атомах.

Анализ электронной структуры галогенацилперекисей, проведенный с помощью расширенного метода Хюккеля [103], показал (табл. 42), что введение хлора благодаря —*I*-эффекту незначительно уменьшает отрицательный заряд на перекисных кислородах (этот эффект обычно стабилизирует перекись), а в большей степени уменьшает заселенность связи О—О, что ослабляет связь и облегчает ее разрыв. Расчет перекисей монохлорацетила и ацетила методом с частичным пренебрежением дифференциального перекрывания (ЧПДП) [103] показал, что наряду с О—О-связью разрыхляется и С—С-связь (табл. 43). Как видно из значения E_{AB}, наблюдается достаточно сильное электростатическое взаимо-

Таблица 42. **Заряды на атомах, заселенность связей и энергия**

Структура	$Q(O_\alpha)$	$Q(O_\beta)$	$Q(C)$
$CH_3-\overset{\overset{O_\gamma}{\|}}{C}-O_\alpha\,O_\beta-{}^*\overset{\overset{O_\delta}{\|}}{C}-CH_3$	—0,50	—0,50	1,72
$ClCH_2-\overset{\overset{O_\gamma}{\|}}{C}-O_\alpha\,O_\beta-{}^*\overset{\overset{O_\delta}{\|}}{C}-CH_3$	—0,50	—0,49	1,70
$Cl_2CH-\overset{\overset{O_\gamma}{\|}}{C}-O_\alpha\,O_\beta-{}^*\overset{\overset{O_\delta}{\|}}{C}-CH_3$	—0,50	—0,49	1,72
$Cl_2CH-\overset{\overset{O_\gamma}{\|}}{C}-O_\alpha\,O_\beta-{}^*\overset{\overset{O_\delta}{\|}}{C}-CHCl_2$	—0,49	—0,49	1,72

действие между углеродными атомами и, кроме того, существуют стерические эффекты, способствующие разложению.

При действии брома на галогенацилперекись скорость реакции возрастает в 2—3 раза и уменьшается содержание двуокиси углерода в продуктах разложения (до 1,82 моль CO_2 на 1 моль перекиси при реакции перекиси 2-бромбутирила с бромом в хлорбензоле). Это, видимо, связано с увеличением доли индуцированного разложения под влиянием галогена и с образованием промежуточных ацилгипобромитов. Однако основными продуктами являются 1,1-дибромпропан (1,25 моль на 1 моль) и 3,4-дибромгексан (0,10 моль), преимущественно образующиеся, по-видимому, за счет бромпропильных радикалов:

$$\left[CH_3-CH_2-CHBr-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\right]_2 \xrightarrow{-2CO_2} \longrightarrow 2CH_3-CH_2-\dot{C}HBr \begin{cases} \xrightarrow[-2Br^\bullet]{+2Br_2} 2CH_3-CH_2-CHBr_2 \\ \xrightarrow{+2CH_3CH_2\dot{C}HBr} 2CH_3-CH_2-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH}-CH_2-CH_3 \end{cases}$$

Введение галогена в β-положение по отношению к O—O-связи благодаря —*I*-эффекту стабилизирует перекись ацила (табл. 44) [104]: энергия активации термического разложения перекиси 3-бромпропионила на 32,5 кДж/моль выше, чем для перекиси пропионила. Данные, приведенные в табл. 44, обработаны по уравнению

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha)^m \alpha^n$$

низших вакантных молекулярных орбиталей перекисей ацилов

$Q(^*C)$	$Q(O_\gamma)$	$Q(O_\delta)$	$Q(Cl)$	$p_{O_\alpha-O_\beta}$	p_{C-O_α}	$p_{^*C-O_\beta}$	$E_{НВО}$, эВ
1,72	—1,31	—1,31	—	0,382	0,56	0,56	—10,43
1,76	—1,31	—1,31	—0,37	0,378	0,56	0,56	—10,44
1,76	—1,31	—1,31	—0,33	0,376	0,57	0,56	—10,43
1,72	—	—	0,33	0,380	0,56	0,57	—10,44

где α — степень разложения перекиси. Член $(1-\alpha)^m$ характеризует уменьшение концентрации перекиси в процессе разложения, а член α^n характеризует развитие «активных» центров процесса. При небольших значениях α уравнение принимает вид $d\alpha/d\tau = k\alpha^n$, и из него определяют коэффициент n. Из соотношения $\alpha_\infty = n/(m+n)$ определяют коэффициент m (α_∞ — степень разложения перекиси в точке перегиба).

Таблица 43. **Индексы связей и их энергетическая характеристика для перекисей ацетила (I) и хлорацетила (II)**

E_{AB} — двухатомная составляющая полной энергии молекулы;
$E_{AB}^{ион}$ — «ионная часть» E_{AB}; $E_{AB}^{ков}$ — «ковалентная часть» E_{AB};
(AB) — индекс связи A—B

Показатели	O—O	C—O	α-C—C
p_{A-B}			
I	0,244	0,398	0,648
II	0,241	0,390	0,631
E_{AB}, эВ			
I	—7,510	—11,660	—12,670
II	—7,403	—11,340	—11,100
$E_{AB}^{ион}$, эВ			
I	+1,130	—2,090	—0,480
II	+1,160	—2,000	+0,710
$E_{AB}^{ков}$, эВ			
I	—8,640	—9,570	—12,190
II	—8,560	—9,340	—11,800

Примечание. Результаты получены А. О. Литинским совместно с автором этой книги.

Таблица 44. **Кинетические параметры термического разложения перекисей пропионила и 3-бромпропионила в среде инертного разбавителя (кварцевый песок, поваренная соль)**

Температура, °С	$\tau_{1/2}$, мин	α_∞	n	m	k	tgφ	lg A	$E_{акт}$, кДж/моль
Разложение перекиси пропионила								
75	23	0,53	0,688	0,607	0,239	5,9	15,5	113,1
80	13	0,55	0,717	0,583	0,384			
85	6	0,57	0,738	0,555	0,681			
Разложение перекиси 3-бромпропионила								
80	150	0,50	0,667	0,667	0,025	7,7	18,7	145,6
85	60	0,54	0,705	0,601	0,063			
90	39	0,56	0,722	0,568	0,096			
95	19	0,58	0,750	0,541	0,209			

Перэфиры, содержащие атом галогена в α-положении, подвергаются термическому разложению тоже с большей скоростью по сравнению с незамещенными перэфирами: например, период полураспада *трет*-бутилпертрихлорацетата при 60 °С в хлорбензоле равен 970 мин, а для *трет*-бутилперацетата $5 \cdot 10^5$ мин [24]. Такое увеличение скорости с введением галогена объясняется гомолитическим разрывом молекулы перэфира:

$$CCl_3{-}C(=O){-}O{-}O{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow Cl_3C{-}C(=O){-}O{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Cl_3C\cdot + CO_2 + \dot{O}C(CH_3)_3$$

Введение атомов хлора и брома в α-положение в *трет*-бутиловый эфир пероксициклогексанкарбоновой кислоты ускоряет его разложение соответственно в 1,2 и 2,8 раза [105, с. 1415].

Введение галогена в пероксикислоту повышает ее кислотность: перхлоруксусная кислота имеет $pK_a = 7{,}2$ [82], а перуксусная кислота имеет $pK_a = 8{,}2$ [106]. В ряду ароматических перкислот это влияние проявляется в меньшей степени [107]:

Пероксикислота	pK_a в воде при 25 °С
Пероксибензойная	7,78
м-Хлорпероксибензойная	7,60
п-Хлорпероксибензойная	7,67

С введением атомов галогена в молекулу пероксиуксусной кислоты ее стабильность уменьшается. Перокситрихлоруксусная кислота весьма нестабильна: разлагаясь, она образует фосген, хлористый водород, двуокись углерода и хлор. Энтальпия активации разложения составляет 31,3 кДж/моль [108].

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРЕКИСИ 2,4-ДИХЛОРБЕНЗОИЛА

Наиболее важным представителем галогенацилперекисей, применяемых в промышленности, является перекись 2,4-дихлорбензоила, широко используемая как инициатор полимеризации виниловых мономеров, отверждения полиэфиров и вулканизации каучуков [109].

Перекись 2,4-дихлорбензоила представляет собой белое кристаллическое вещество (т. пл. 106 °С). Она хорошо растворяется в хлороформе и толуоле [110]:

Растворитель	Растворимость, % (масс.) при 20 °С	при 40 °С
Хлороформ	20,0	30
Толуол	19,0	30
н-Гептан	0,6	1,9
Диизопропиловый эфир	2,9	3,2
Дибутилфталат	2,5	6,2
Силиконовая жидкость № 5	0,01	0,3

Энергия активации термического разложения перекиси в толуоле равна 108,6 кДж/моль, а в силиконовой жидкости № 5 равна 105,1 кДж/моль. Перекись очень чувствительна к удару и трению.

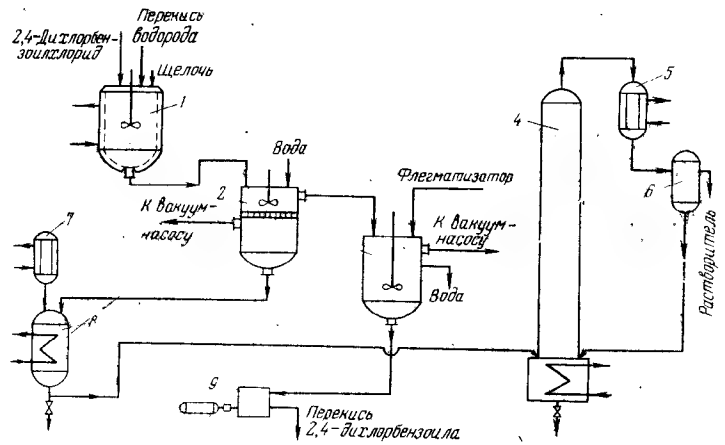


Рис. 22. Принципиальная схема получения перекиси 2,4-дихлорбензоила:
1 — реактор; *2* — вакуум-фильтр; *3* — смеситель; *4* — отпарная колонна; *5*, *7* — холодильники; *6* — флорентийский сосуд; *8* — подогреватель; *9* — шаровая мельница.

Технологическая схема получения перекиси 2,4-дихлорбензоила (рис. 22) включает стадии синтеза, фильтрования, флегматизации и гомогенизации пасты на шаровой мельнице, а также регенерации растворителя [110].

В реакторе *1*, снабженном рубашкой и мешалкой, приготавливают водный раствор перекиси натрия (из 27%-ной перекиси водорода и 10%-ного едкого натра) и при интенсивном перемеши-

вании добавляют раствор 2,4-дихлорбензоилхлорида в органическом растворителе (диизопропиловый эфир [110] или бензин с т. кип. 70—100 °С [111]). Мольное соотношение хлорангидрида, перекиси водорода и едкого натра равно 1 : 0,8 : 1,05. Температура 5—8 °С. Для поддержания этой температуры (суммариый тепловой эффект равен 89,6 кДж на 1 моль хлорангидрида) в рубашку подают охлажденный рассол. После смешения реагентов смесь выдерживают при этой температуре в течение 1 ч. Выпадают кристаллы перекиси 2,4-дихлорбензоила.

Фильтрование кристаллов проводят на вакуум-фильтре *2* и перекись промывают 2—3 раза водой при перемешивании. Маточный раствор и воду после первой промывки собирают отдельно. После разрушения перекисных соединений (нагреванием в присутствии $FeSO_4$ в аппарате *8*) маточный раствор направляют в ректификационную колонну *4* на регенерацию растворителя.

Промытую перекись, содержащую до 50% воды, в смесителе *3* смешивают с флегматизатором — дибутилфталатом или силиконовым маслом. В этом же аппарате удаляют воду и высушивают пасту (при 30—40 °С, остаточном давлении 20—27 гПа и перемешивании).

Гомогенизацию сухой 50%-ной пасты проводят на керамической шаровой мельнице *9*. Выход перекиси 93% от теоретического (в расчете на хлорангидрид); чистота 98%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Talbott R. L.,* J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 2095—2098.
2. *Ratcliffe C. T. e. a.,* Chem. Soc., Chem. Comm., 1971, № 15, p. 784—785.
3. *Chambers R. D., Clark M.,* «Tetrahedron Letters», 1970, p. 2741—2742.
4. *Johnson W. M., Misra S., Cady G. H.,* Abstr. Chem. Soc., 1970, p. 58; *Johnson W. M., Dev. R., Cody G. H.,* Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 2259—2260.
5. *De Marco R. A., Shreeve J. M.,* Inorg. Chem. a. Radiochem., 1974, v. 16, p. 109—176.
6. *Swarts F.,* Bull. soc. chim. Belg., 1933, v. 42, p. 102—113.
7. *Porter R. S., Cody G. H.,* J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 5628—5631.
8. *Schack C. J., May O. W.,* J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 9, p. 2902—2907.
9. Пат. США 3230264 (1966); С. А., 1966, v. 64, 12550.
10. Пат. США 3344194 (1967); РЖхим, 1975, 9Н80П.
11. Пат. США 3202718 (1965); С. А., 1965, v. 63, 14706b.
12. *Roberts H. L.,* J. Chem. Soc., 1964, p. 4538—4540; Пат. США 3692815 (1972); С. А., 1972, v. 77, 151468.
13. *Thompson P. G.,* J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 4316—4319.
14. *Ratcliffe C. T. e. a.,* Summer Symposium on Fluorine Chemistry, Marquette University, USA. 1970.
15. *Gould D. E. e. a.,* Chem. Comm., 1970, p. 216.
16. *Johorst F. A., Des Marten D. D.,* J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1973, p. 386.
17. *Johorst F. A., Pankstelis Y. J., Des Marten D. D.,* J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 1298—1302.
18. Пат. США 3859361 (1975); РЖхим, 1976, 23Н39П.
19. Пат. США 2559630 (1951); С. А., 1958, v. 52, 1684.
20. Пат. США 2792423 (1957); С. А., 1957, v. 51, 15583.
21. Англ. пат. 794830 (1958); С. А., 1959, v. 58, 224.
22. *Кобрина А. С., Якобсон Г. Г.,* Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1968, вып. 5, с. 76—79.

23. *Burdon J., Campell J. G., Tatlow Y. C.,* J. Chem. Soc., 1969, p. 822—823.
24. *Bartlett P., Hiatt R.,* J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1398—1405.
25. *Апаровнч Л. М., Шимчук Т. В., Драбина М. С.,* Вест. Львовск. политехн. ин-та, 1975, № 95, с. 72—75, 191.
26. *Bernstein P. A. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3882—3886.
27. *Cauble R. L., Cady G. H.,* J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 2090—2100.
28. *Des Martean D. D.,* Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 2179—2181.
29. *Pajaczkomski A., Spoors J. W.,* Chem. a. Ind., 1964, p. 659.
30. *Emmons W. D.,* J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3468—3470.
31. *Emmons W. D., Ferris A. F.,* J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 4623—4624.
32. *Kerr J. A.,* Chem. Rev., 1966, v. 66, p. 465—500.
33. *Kennedy R. C., Levy J. B.,* J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 3480—3488.
34. *Levy J. B., Kennedy R. C.,* J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3302—3305.
35. *Николенко Л. Н., Юрасова Т. И., Манько А. А.,* Ж. общ. хим., 1970, т. 40, с. 938.
36. *Golden D. M., Solly R. K., Benson S. W.,* J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 1333.
37. *Hogne Y. W., Levy J. B.,* J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 2834—2837.
38. *Кобрина Л. С.,* Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 2628.
39. *Власова Л. В., Кобрина Л. С., Якобсон Г. Г.,* Ж. орг. хим., 1974, т. 10, с. 787—798.
40. *Литинский А. О. и др.,* «Физика молекул», 1977, вып. 4, с. 58—73.
41. *Кобрина Л. С. и др.,* Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 215—216.
42. *Swern D.,* J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 1692—1698.
43. *Hart H., Buhler C. A.,* J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 2397—2400.
44. *Davidson A. Y., Norman R. O. C.,* J. Chem. Soc., 1964, p. 5404—5416.
45. *Метелица Д. И.,* Усп. хим., 1972, т. 41, с. 1737—1765.
46. *Brooke J. M., Burdon J., Tatlov J. C.,* J. Chem. Soc., 1961, p. 802—807.
47. *Chambers R. D., Clarke M.,* «Tetrahedron Letters», 1970, № 32, p. 2741.
48. *Richardson W., Hodge V.,* J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3996—4004.
49. Пат. ФРГ 1079635 (1960); РЖхим, 1961, 20Л163.
50. *Wensermel C., Lederer M.,* Chem. Ber., 1963, B. 96, S. 77—87.
51. Пат. ФРГ 1063167 (1959); С. А., 1961, v. 55, 19787.
52. *Schulz M., Rieche A., Kirschke K.,* Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 370—374.
53. *Kopecky K. R., Vande J. H., Mamford C.,* Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 25—29.
54. *Rieche A., Schulz M., Kirschke K.,* Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 3244—3250.
55. *Джагацпанян Р. В., Филиппов М. Т.* Радиационная химия галогеисодержащих органических соединеиий. М., Атомиздат, 1973. 271 с.
56. Химия перекисиых соединеиий. Под ред. И. И. Черияева и др. М., Изд. АН СССР. 1963, 316 с.
57. *Шрейберт А. И., Кохан Л. М., Хардин А. П.,* авт. свид. № 218175 (1967); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1968, № 17.
58. *Шрейберт А. И., Кохан Л. М., Хардин А. П.,* Ж. орг. хим., 1968, т. 4, вып. 4, с. 719—720.
59. *Мудрая Л. М.,* канд. дисс., М., ИОХ АН СССР. 1971.
60. *Шрейберт А. И., Кохан Л. М., Мудрый Ф. В.,* авт. свид. № 239733 (1968); Изобр., пром. образцы. Товари. знаки, 1969, № 11.
61. *Разуваев Г. А., Додонов В. А., Забурдяева С. Н.,* Ж. орг. хим., 1968, т. 4, вып. 10, с. 1302—1303.
62. *Шрейберт А. И. и др.,* Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 967—971.
63. *Рахимов А. И., Тихонова Е. Г.,* Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 318—324.
64. *Шрейберт А. И., Тихонова Е. Г.,* авт. свид. № 296757 (1971); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товари. знаки, 1971, № 9.
65. *Брель А. К., Шрейберт А. И.,* авт. свид. № 522161 (1976); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товари. знаки, 1976, № 27.
66. *Шрейберт А. И. и др.,* Ж. орг. хим., 1970, т. 6, с. 466—468.
67. *Blomquist A. T., Buselli A. Y.,* J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3883—3888.
68. *Fichter F., Adler M.,* Helv. chem. acta, 1926, v. 9, p. 279.
69. *Cooper W.,* J. Chem. Soc., 1951, p. 3106—3113.

70. *Антоновский В. Л.* Органические перекисные инициаторы. М., «Химия», 1972. 446 с.
71. *Swain C. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 5426—5434.
72. *Прайс Ч., Кребс Э.* В кн.: Синтезы органических препаратов. Вып. 3. М., Издатинлит, 1952. 376 с.
73. *Leffler J. E., e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 5435—5437.
74. *Носаев Г. А., Рейзвих Г. В.,* Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 2046—2050.
75. *Franscois H., Lalandi R., Bex G.,* Bull. soc. chim. France, 1963, p. 833.
76. *Яблокова Н. В., Яблоков В. А., Шушунов В. А.,* «Кинетика и катализ», 1966, т. 7, с. 165—168.
77. *Behtruze W. G., Martin J. C.,* J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 1561.
78. *Мещеряков В. П., Балуев М. Н.,* Изв. АН СССР, сер. хим., 1955, с. 742—749.
79. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Под ред. Н. М. Эмануэля и др. М., «Химия», 1969. 495 с.
80. *Denney D. B., e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 1726—1733.
81. *Stoal H. A., e. a.,* Chem. Ber., 1965, B. 98, S. 1122—1127.
82. *Konbek E., Edwards J. O.,* J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 2157—2160.
83. *Loodman J. F., e. a.,* Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 1846—1851.
84. *Baldwi J. E., Lever O. W.,* J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1973, N 10, p. 343.
85. *Schulz M., Kirschke K.,* Zeitschr. Chem., 1972, B. 261, № 7, S. 261—262.
86. *Katsumoto T., Inagaki K.,* РЖхим, 1976, 17Б1129.
87. *Литинский А. О. и др.,* Теорет. и экспер. хим., 1971, т. 7, с. 825—827.
88. *Литинский А. О. и др.,* Теорет. и экспер. хим., 1972, т. 8, с. 539—542.
89. *Пальм В. А.* Основы количественной теории органических реакций. Л., «Химия», 1967. 356 с.
90. Химия и химическая технология. Труды Волгоградского политехнического института. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград, «Волгоградская правда», 1971. 504 с.
91. *Grunwald E., Winstein J.,* J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 846—854.
92. *Chin Jones T., Thornton E. R.,* J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 4863.
93. Химия и химическая технология. Труды Волгоградского политехнического института. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград, «Волгоградская правда», 1970. 506 с.
94. *Шрейберт А. И., Мудрая Л. М., Мудрый Ф. В.,* Ж. общ. хим., 1969, т. 39, с. 1416—1417.
95. *Шрейберт А. И., Смирнова В. И.,* авт. свид. № 296767 (1970); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1971, № 9.
96. *Шрейберт А. И. и др.,* авт. свид. № 300455 (1969); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1971, № 13.
97. *Тихонова Е. Г.,* канд. дисс., Волгоград, Политехнический ин-т. 1972.
98. *Пономова Ю. В.* Галоидэфиры. М., «Химия», 1966. 339 с.
99. *Рахимов А. И., Тихонова Е. Г.,* Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 318—324.
100. *Разуваев Г. А., Забурдяева С. Н., Додонов В. А.,* Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 2484—2486.
101. *Разуваев Г. А., Додонов В. А., Забурдяева С. Н.,* Ж. орг. хим., 1970, т. 6, с. 657—658.
102. *Кибальникова Р. И.,* канд. дисс., Волгоград, Политехиический ин-т. 1971.
103. *Литинский А. О. и др.,* Теорет. и экспер. хим., 1973, т. 9, с. 692—696.
104. *Сизов С. Ю.,* канд. дисс., Волгоград, Политехнический ин-т. 1970.
105. *Рюхардт Х.,* Усп. хим., 1968, т. 37, с. 1402—1442.
106. *Everett A. F., Minkoff G. Y.,* Trans. Faraday Soc., 1953, v. 49, p. 410—414.
107. *Goodman G., Robson P., Nilson E. B.,* Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 1847—1851.
108. *Suzuki T., Suzuki S.,* Nippon Kagaki Zasshi, 1966, v. 87, p. 476.
109. *Fichter F., Adler M.,* Helv. chim. acta, 1926, v. 9, p. 287.
110. *Антоновский В. Л., Набережнова Г. Н.,* Хим. пром., 1969, № 3, с. 170—171.
111. *Емелин Ю. и др.,* Хим. пром., 1975, № 11, с. 871.

ГЛАВА 7

ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕКИСИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Соединения, содержащие в молекуле и перекисную и гидроксильную группы, разделенные одним или несколькими углеродными атомами, образуют интересную группу органических перекисей — перекисные спирты. Они широко применяются как инициаторы хлорирования и сульфохлорирования углеводородов, полимеризации виниловых мономеров и вулканизации каучуков.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСЕЙ

Монооксиперекисные соединения получают присоединением гидроперекисей к альдегидам. В случае формальдегида получают алкил(аралкил)пероксиметанолы:

$$ROOH + HCHO \longrightarrow ROO{-}CH_2OH$$

Реакцию проводят в безводном диэтиловом эфире при комнатной температуре, смешивая эквимольные количества реагентов [1].

Синтез метилпероксиметанола $CH_3{-}OO{-}CH_2OH$. К 8,5 г (0,18 моль) гидроперекиси метила, растворенной в 50 мл диэтилового эфира, постепенно добавляют 200 мл 2,7%-ного эфирного раствора 5,4 г (0,18 моль) формальдегида и выдерживают при комнатной температуре в течение суток. После удаления эфира вакуум-перегонкой выделяют пероксиспирт. Выход 4,6 г (33%); т. кип. 48—50 °С при 266 Па; $n_D^{20} = 1{,}3940$.

Можно также использовать 30%-ный формалин и алкилгидроперекись.

Синтез *трет*-бутилпероксиметанола:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2OH$$

К 21,4 г формалина приливают 29,8 г гидроперекиси *трет*-бутила при комнатной температуре, затем перемешивают смесь ≈ 1 ч и оставляют на несколько часов для разделения перекиси и воды. Водный слой отделяют, а органический слой сушат сульфатом магния и перегоняют. Выход 62%; т. кип. 51—54 °С при 12 Па; $n_D^{20} = 1{,}4128$; $d_4^{20} = 0{,}9400$ [3].

Как видно из приведенных примеров, присоединение гидроперекиси к HCHO идет легко и с высоким выходом целевого вещества. В табл. 45 приведены синтезированные таким образом алкил(аралкил)пероксиметанолы. Эти соединения можно рассматривать как моноперекисные производные метиленгликоля (полупер-

Таблица 45. **Алкил(аралкил)пероксиметанолы**

Формула	Выход, %	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
CH_3—OO—CH_2OH	33	46—47 (при 24 гПа)	1,3940*	1,1120*	[8]
C_2H_5—OO—CH_2OH	38	45—47 (при 16 гПа)	1,4043 (n_D^{18})	1,0453	[8]
CH_3—$(CH_2)_3$—OO—CH_2OH	72	55—56 (при 10 гПа)	1,4172	—	[9]
$(CH_3)_3C$—OO—CH_2OH	62*	51—54* (при 12 гПа)	1,4128*	0,9400*	[3]
C_6H_5—$(CH_2)_3C$—OO—CH_2OH	60	—	1,5183	1,0708	[3]

* Константы проверены на кафедре органической химии Волгоградского политехнического института.

оксиацетали), которые, в отличие от неперекисных аналогов, довольно стабильны.

Присоединение гидроперекисей к другим альдегидам приводит к вторичным α-пероксиспиртам:

$$ROOH + R'CHO \longrightarrow R'CHOOR \quad (OH)$$

При проведении реакции с альдегидами, имеющими электроиодонорные заместители, используют концентрированную соляную кислоту. Это позволяет сократить время реакции и повысить выход пероксиспирта почти до теоретического (табл. 46).

Синтез 1-*трет*-бутилпероксиэтанола:

$$CH_3—CH(OH)—OO—C(CH_3)_3$$

К смеси 48,4 г (1,1 моль) свежеприготовленного уксусного альдегида и 8,7 г безводного хлорида кальция при перемешивании и охлаждении постепенно добавляют 37 мл концентрированной соляной кислоты. Затем при ≈0 °С прибавляют по каплям 27 г (0,3 моль) *трет*-бутилгидроперекиси. Смесь выдерживают при этой температуре еще 30 мин; осадок отфильтровывают и промывают 50 мл диэтилового эфира. Этой же порцией эфира экстрагируют продукт из фильтрата. Эфирный раствор сушат сульфатом магния, отделяют от осушителя, удаляют эфир и избыточное количество уксусного альдегида. Остаток выдерживают при остаточном давлении 26,6 гПа и комнатной температуре в течение 1 ч.

Получено 38 г (95%) спирта; $n_D^{20} = 1{,}4113$; $d_4^{20} = 0{,}9230$. По данным [4, 5], т. кип. 47 °С при 52,4 гПа; $n_D^{20} = 1{,}4093$; $d_{20}^{20} = 0{,}8950$.

При вакуумной перегонке в значительной степени идет диссоциация полученного пероксиспирта на исходные вещества, и выход его понижается.

Предполагают [6], что используемый при синтезах хлористый водород реагирует с альдегидом и образует нестабильный α-хлоргидрин, который легко взаимодействует с гидроперекисью:

$$RCHO + HCl \rightleftharpoons [RCH(Cl)OH] \xrightarrow[-HCl]{+R'OOH} RCH(OOR')OH$$

Введение электроноакцепторных заместителей в молекулу альдегида активирует ее и способствует взаимодействию с гидроперекисью (по-видимому, определяющей стадией является нуклеофильная атака карбонильного углерода молекулой гидроперекиси). В связи с этим в случае хлорсодержащих альдегидов реакцию проводят, непосредственно смешивая реагенты в отсутствие растворителя или в метиленхлориде [7].

Синтез 1-*трет*-бутилперокси-2,2-дихлорпропанола:

$$CH_3—CCl_2—CH(OH)—OO—C(CH_3)_3$$

К 5,1 г свежеперегнанного 2,2-дихлорпропаналя (т. кип. 89—91 °С) при комнатной температуре прибавляют 3,6 г гидроперекиси *трет*-бутила. После выдерживания в течение 15 ч в интервале минус 5—0 °С выпавшие кристаллы перекиси отфильтровывают. Выход 4,2 г (48%); т. пл. 38—40 °С.

Перекисные производные 2,2,2-трихлорэтанола получены также взаимодействием хлоральгидрата с гидроперекисями [3, 10, 11]:

$$CCl_3—CHOH + ROOH \longrightarrow CCl_3—CH(OOR)OH$$

$$R = C(CH_3)_3 \quad (CH_3)_2C—C_6H_4 \quad (CH_3)_2C—C_6H_5$$

Синтез 1-гексагидрокумилперокси-2,2,2-трихлорэтанола. К 8,3 г (0,5 моль) хлоральгидрата в гексане в присутствии 2 г хлорида кальция прибавляют 8,3 г (0,5 моль) 94%-ной гидроперекиси гексагидро-α-кумила при комнатной температуре. Смесь перемешивают в течение 1,5—2 ч, затем отделяют органический слой. Его промывают водой и сушат сульфатом магния. После удаления растворителя выделяют 14,6 г (95%) перекиси. Т. пл. 54—55 °С (перекристаллизация из смеси диэтилового эфира и гексана).

В приведенной выше табл. 46 представлены синтезированные таким способом вторичные α-алкил(аралкил)пероксиспирты. Это — жидкости (простейшие из них перегоняются в вакууме) или кристаллические вещества (для хлорсодержащих).

В случае ароматических альдегидов их реакции с гидроперекисями идут только в направлении получения диперокси ацеталей. Специально поставленные опыты по синтезу полупероксиацеталей не дали положительных результатов [12, 13]. Однако введение трифторметильной группы или пяти атомов фтора позволяет синтезировать соединения данного класса [14]

$$ArCHO + (CH_3)_3COOH \longrightarrow ArCH(OOC(CH_3)_3)OH$$

Таблица 46. Вторичные α-алкил(аралкил)пероксиспирты

Синтезы 1—4 проводят в диэтиловом эфире при 0 °С в течение 24 ч; синтезы 5—7 — в присутствии концентрированной соляной кислоты при 0 °С в течение 30 мин; синтезы 8—11 — в присутствии HCl при минус 30 — минус 40 °С; синтез 12 — в метиленхлориде при 15—20 °С; синтезы 13 и 14 — без растворителя при минус 5—0 °С в течение 5—15 ч; синтезы 15 и 16 ведут в гексане.

№ синтеза	Исходный альдегид	Исходная гидроперекись	Полученный пероксиспирт	Выход, %	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
1	$CH_3—CHO$	CH_3OOH	$CH_3—CH(OH)—OO—CH_3$	65,0	25—27 (при 26,6 гПа)	1,3930 (n_D^{15})	1,0290 (d_4^{15})	[8]
2	$CH_3—CHO$	C_2H_5OOH	$CH_3—CH(OH)—OO—C_2H_5$	54,5	50—51 (83,6 гПа)	1,3964	0,9902	[8]
3	$CH_3—CH_2—CHO$	C_2H_5OOH	$CH_3—CH_2—CH(OH)—OO—C_2H_5$	81,0	50—51 (66,5 гПа)	1,4021 ($n_D^{21,4}$)	0,9740	[8]
4	$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CHO$	C_2H_5OOH	$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH(OH)—OO—C_2H_5$	22,5	39,5 (49,3 гПа)	1,4151	0,9380	[8]
5	$CH_3—CHO$	$(CH_3)_3COOH$	$CH_3—CH(OH)—OO—C(CH_3)_3$	95,0	47 (5,3 гПа)	1,41100 1,40930	0,8950* —	[4] [5]
6	$CH_3—CH_2—CHO$	$(CH_3)_3COOH$	$CH_3—CH_2—CH(OH)—OO—C(CH_3)_3$	97,0	—	1,4173*	0,9171*	
7	$CH_3—(CH_2)_2—CHO$	$(CH_3)_3COOH$	$CH_3—CH_2—CH_2—CH(OH)—OO—C(CH_3)_3$	97,0	—	1,4190*	0,9061*	
8	$CH_3—CHO$	$C_6H_5(CH_3)_2COOH$	$CH_3—CH(OH)—OO—C(CH_3)_2C_6H_5$	85,0	Т. пл., 58 °С	—	—	[6]
9	$CH_3—CH_2—CHO$	$C_6H_5(CH_3)_2COOH$	$CH_3—CH_2—CH(OH)—OO—C(CH_3)_2C_6H_5$	65,0	—	1,5020	1,0300	[6]
10	$CH_3—(CH_2)_2—CHO$	$C_6H_5(CH_3)_2COOH$	$CH_3—(CH_3)_2—CH(OH)—OO—C(CH_3)_2C_6H_5$	67,0	—	1,4980	1,0240	[6]
11	$(CH_3)_3CH—CHO$	$C_6H_5(CH_3)_2COOH$	$(CH_3)_2CH—CH(OH)—OO—C(CH_3)_2C_6H_5$	68,0	—	1,5000	1,0295	[6]
12	$CH_3—CHCl—CHO$	$(CH_3)_3COOH$	$CH_3—CH(Cl)—CH(OH)—OO—C(CH_3)_3$	43,0	45—46 (32 гПа)	1,4330	1,0428	[7]
13	$CH_3—CCl_2—CHO$	$(CH_3)_3COOH$	$CH_3—CCl_2—CH(OH)—OO—C(CH_3)_3$	48,0	Т. пл. 28—40 °С	—	—	[7]
14	$(CH_3)_2CCl—CHO$	$(CH_3)_3COOH$	$(CH_3)_2CCl—CH(OH)—OO—C(CH_3)_3$	50,8	Т. пл. 43—44 °С	—	—	[7]
15	$CCl_3—CHO$	$(CH_3)_3COOH$	$CCl_3—CH(OH)—OO—C(CH_3)_3$	27,0	Т. пл. 50—51 °С	—	—	[9]
16	$CCl_3—CHO \cdot H_2O$	*цикло*-$C_6H_4(CH_3)_2COOH$	$CCl_3—CH(OH)—OO—C(CH_3)_2C_6H_{11}$-*цикло*	95,0	Т. пл. 54—55 °С	—	—	[11]

* Данные автора.

Таблица 47. **Влияние условий реакции и природы галогена в галогенгидрине $XCH_2—CH_2OH$ на выход 2-*трет*-бутилпероксиэтанола**

Щ — щелочь; Г — галогенгидрин

Время реакции, ч	Выход пероксиспирта, %				Время реакции, ч	Выход пероксиспирта, %			
	Щ:Г=1:1		Щ:Г=1,25:1, при 35 °С			Щ:Г=1:1		Щ:Г=1,25:1, при 35 °С	
	при 30 °С	при 35 °С				при 30 °С	при 35 °С		
	X=Cl	X=Cl	X=Cl	X=Br		X=Cl	X=Cl	X=Cl	X=Br
1,0	—	28,4	52,3	52,3	3,0	29,9	38,8	59,7	60,0
1,5	—	32,9	56,7	56,0	4,0	35,0	38,5	60,5	—
2,0	—	35,8	58,2	58,2	5,0	38,5	38,8	—	—

где Ar может быть $CF_3C_6H_4$ (А) или C_6F_5 (Б). Реакцию проводят в четыреххлористом углероде при комнатной температуре в течение 2—3 ч (берут эквимольные количества реагентов). Выход перекисей 70—80%. Перекиси представляют собой сиропообразные жидкости; для А $n_D^{20}=1{,}4555$ и $d_4^{20}=1{,}2061$, для Б $n_D^{20}=1{,}4425$ и $d_4^{20}=1{,}4028$.

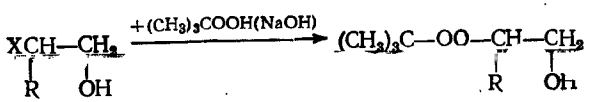
β-Алкил(арил)пероксиспирты получают по реакции гидроперекисей с окисями олефинов [15]. При взаимодействии окиси этилена, пропилена или изобутилена с гидроперекисью трет-бутила в присутствии КОН получены соответственно 2-*трет*-бутилпероксиэтанол-1, 1-*трет*-бутилпероксипропанол-2, 1-*трет*-бутилперокси-2-метилпропанол-2.

Синтез 2-*трет*-бутилпероксиэтанола $(CH_3)_3C—OO—CH_2—CH_2OH$. К 44 г окиси этилена, растворенным в 150 мл диэтилового эфира, при температуре не выше 3 °С в течение 30 мин добавляют 15 мл 40%-ного КОН и по каплям вводят 47 г 63%-ной гидроперекиси *трет*-бутила при температуре не выше 5 °С. Смесь перемешивают в течение 4 ч при комнатной температуре. Разгонкой органического слоя выделяют пероксиспирт. Выход 33%; т. кип. 37—38 °С при 26,6 гПа; $n_D^{20}=1{,}4249$; $d_4^{20}=0{,}9561$.

Синтез 1-*трет*-бутилпероксипропанола-2 ведут в отсутствие эфира. К 39 г окиси пропилена и 10 мл 40%-ного КОН добавляют 24 г гидроперекиси *трет*-бутила. Смесь нагревают в течение 2 ч при 40 °С. Вакуум-перегонкой выделяют целевой спирт с выходом 44%. Т. кип. 36,6—37,1 °С (при 3,33 гПа); $n_D^{20}=1{,}4184$; $d_4^{20}=0{,}9296$.

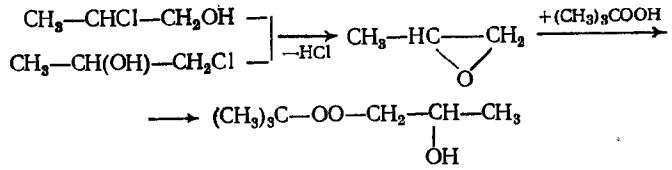
Синтез 1-*трет*-бутилперокси-2-метилпропанола-2 тоже ведут в отсутствие эфира. Смесь 72 г окиси изобутилена, 60 г гидроперекиси *трет*-бутила и 20 мл 40%-ного КОН нагревают в течение 2 ч при 55—60 °С. Выход спирта 37%; т. кип. 37—37,5 °С (при 3,33 гПа); $n_D^{20}=1{,}4165$; $d_4^{20}=0{,}9085$.

Лучшим способом получения β-алкил(арил)пероксиспиртов является реакция галогенгидринов с гидроперекисью в щелочной среде [16]:

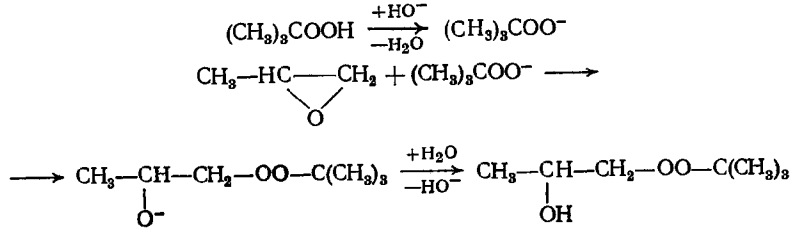


Выход спирта зависит от количества щелочи в реакционной массе (табл. 47). Максимальный выход (60% от теоретического) достигается в случае 20—50%-ного избытка щелочи при ее начальной концентрации не более 18%. Дальнейшее увеличение количества или концентрации раствора едкого натра приводит к заметному снижению выхода спирта.

Интересно, что из двух изомерных хлорпропанолов получают один и тот же 1-метил-2-*трет*-бутилпероксиэтанол; это позволяет предполагать промежуточное образование эпоксида:



Образующийся эпоксид атакуется *трет*-бутилпероксиаинионом:



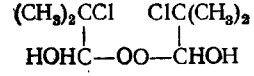
При высокой концентрации щелочи значителен вклад конкурирующей реакции перекиси с гидроксильным анионом, приводящей к образованию этиленгликоля, и также наблюдается разложение перекиси.

Дигидроксиперекисные соединения получают присоединением перекиси водорода к карбонильным соединениям:

Высшие перекиси перекристаллизовывают из диэтилового эфира [8]. Простейшая диоксидиметилперекись $HOCH_2—OO—CH_2OH$ — кристаллическое вещество (т. пл. 62,5—63,5 °С). Диоксидиэтил-, диоксидипропил-, диоксидибутил- и диоксидиизовалерилперекиси — жидкости с плотностью около 1,0. Высшие двухатомные дигидроксиперекиси — кристаллические вещества. Диоксидигексилперекись имеет т. пл. 52—54 °С; для диоксидигептилперекиси т. пл. равна 69 °С.

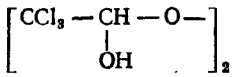
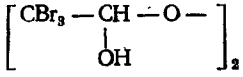
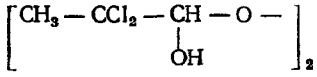
Галогенсодержащие диоксиперекиси получают из галогенальдегидов и перекиси водорода.

Синтез ди(α-окси-β-хлоризобутил)перекиси [7]:

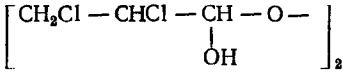
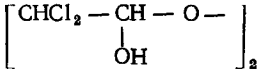


К 26,6 г свежеперегнанного 2-хлор-2-метилпропаналя (т. кип. 89—90 °С) при 5—10 °С в течение 20 мин добавляют 20 мл 30%-ной перекиси водорода. После 2 ч выдерживания при комнатной температуре выпавшие кристаллы отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 19,9 г (80,5%); т. пл. 86—86,3 °С (из смеси петролейный эфир : дихлорэтан = 1 : 1).

α,α′-Диоксиперекиси β,β,β-трихлор- и трибромэтила и β,β-дихлорпропила получают взаимодействием соответствующих альдегидов (хлораль, бромаль, 2,2-дихлорпропаналь) с окислительной смесью из 20 масс. ч. 30%-ной перекиси водорода и 100 масс. ч. 102%-ного олеума. Окисление проводят, приливая 50 масс. ч. четыреххлористого углерода в окислительную смесь при 8—10 °С. Выпавшую диоксиперекись отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из хлороформа или дихлорэтана [17]:

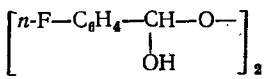
Формула	Выход, %	Т. пл., °С
	75—80	120—121
	78	130—132
	44	86—88

Кроме того, хлорсодержащие диоксиперекиси получают с помощью 3%-ных растворов перекиси водорода в диэтиловом эфире. Эквимольные количества реагентов выдерживают в течение 10—12 ч при комнатной температуре и после этого диэтиловый эфир отгоняют в вакууме:

Формула	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{26}
	90	1,4939	1,4626
	78	1,4675	1,4620

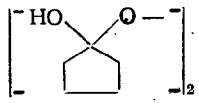
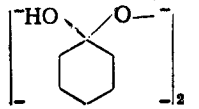
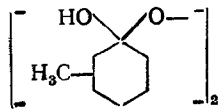
Ароматические альдегиды также реагируют с перекисью водорода, давая ароматические диоксиперекиси. Обычно используют 30%-ную перекись водорода. Из бензальдегида так получают диоксиперекись (т. пл. 86,5 °С) с выходом 90% [18]. Применение избытка перекиси водорода позволяет сократить время реакции и увеличить выход целевого вещества.

Синтез α,α′-диоксиперекиси *п*-фторбензальдегида [19]:



6,6 г 30%-ной перекиси водорода медленно прибавляют при 0—5 °С и перемешивании механической мешалкой к 3 г *п*-фторбензальдегида, выдерживают 2 ч при комнатной температуре и перемешивании и отфильтровывают выпавшие белые кристаллы перекиси. Выход теоретический. Т. пл. 77,5—78,5 °С.

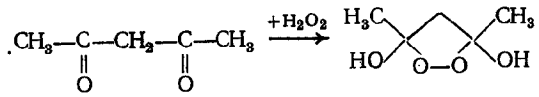
α,α′-Диоксиперекиси получают и из алициклических кетонов [20]:

Перекись	Выход, %	Т. пл., °С
	90	—
	40	68—70
	89—98	—

1,1′-Диокси-2,2′-, 1,1-диокси-3,3′- и 1,1′-диокси-4,4′-диметилциклогексилперекиси в работе [20] получены в виде вязких жидкостей [20]. В последующем 1,1′-диокси-3,3′- и 1,1′-диокси-3,3′-диметилдициклогексилперекиси получены в кристаллическом виде с т. пл. соответственно 69—69,5 и 68,5—69,5 °С [21].

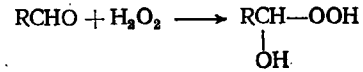
Лучшим способом получения 1,1′-диоксидициклогексилперекиси является обработка циклогексанона водной перекисью водорода в строго нейтральной среде. Снижение концентрации H_2O_2 до 7% (разбавление реакционной массы водой) улучшает перемешивание и дает возможность получить кристаллическую перекись с выходом 70%. Изменение температуры в пределах 20—50 °С не влияет на состав и выход перекиси. В присутствии кислот реакция идет с образованием моно- и дигидропероксидициклогексилперекисей.

Дикетоны взаимодействуют с перекисью водорода с образованием гидроксилсодержащих циклических перекисей [22]:



Реакцию проводят с 50%-ной перекисью водорода. Выход циклической перекиси 90%; т. пл. 90—91 °С.

При реакции альдегидов с перекисью водорода наряду с диоксиперекисями образуются α-оксигидроперекиси:



При смешении эквимольных количеств простейшего альдегида — формальдегида — и перекиси водорода в диэтиловом эфире после 24 ч выдерживания и отгонки эфира в вакууме получили оксиметилгидроперекись — взрывчатое масло (n_D^{16} = =1,4205) [23]. Приводим ряд α-оксигидроперекисей, выделенных методом адсорбционной хроматографии [8]:

Формула	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. пл., °С
$C_2H_5-CHOOH$ (OH)	1,4280	1,1003	—
$C_3H_7-CHOOH$ (OH)	1,4246	1,0340 при 19,8 °С	—
$C_5H_{11}-CHOOH$ (OH)	1,4366	0,9938 при 19,3 °С	23—25
$C_6H_{13}-CHOOH$ (OH)	—	—	39,5—40

α-Оксигидроперекиси легко теряют молекулы перекиси водорода и образуют α,α′-диоксиперекиси:

$$RCH(OH)OOH \xrightarrow{-H_2O_2} RCHO \xrightarrow{+RCH(OH)OOH} RCH(OH)OO-CHR(OH)$$

Интересно, что при реакциях получения α-оксигидроперекисей с другими альдегидами выделены только симметричные продукты:

$$2RCH(OH)OOH + R'CHO \longrightarrow RCH(OH)OO-CHR(OH) + R'CH(OH)OO-CHR'(OH)$$

Введение фтора в алкильный остаток альдегида стабилизирует α-оксигидроперекись, являющуюся основным продуктом реакции [17]:

$$CF_3-CHO + H_2O_2 \longrightarrow CF_3-CHOOH(OH)$$

Взгляды на механизм взаимодействия карбонильных соединений с перекисью водорода противоречивы. Предлагались радикальный [24], ионный [25, 26, 27, с. 574] и молекулярный [28, 29] механизмы. Радикальный механизм подвергнут серьезной критике и мало вероятен. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предполагать, что наиболее правдоподобны молекулярный и ионный механизмы.

С помощью расширенного метода Хюккеля были оценены возможные пути реакции альдегидов (на примере ацетальдегида А и хлораля Б) с перекисью водорода [30]. Проведен расчет электронной структуры и электронных энергий исходных соединений, предполагаемых промежуточных структур и конечных продуктов — α-оксиалкилгидроперекисей.

При протекании реакции по молекулярному механизму первой стадией является образование циклического комплекса 3:

$$RCHO + H_2O_2 \longrightarrow RHC(=O)\cdots HOO-H$$

1 2 3

Рассчитанная «энергия активации» этого процесса

$$\Delta E = E_3 - (E_1 + E_2)$$

в случае А и Б оказывается равной ≈15 эВ (значение ΔE можно использовать только для качественного сравнения различных путей реакции). Эта величина намного больше аналогичной «энергии активации» других схем начальных стадий (см. ниже), следовательно, молекулярный механизм через стадию образования циклического комплекса мало вероятен.

Можно предположить первоначальное ассоциативное взаимодействие между альдегидом и перекисью водорода — образование линейного комплекса 4

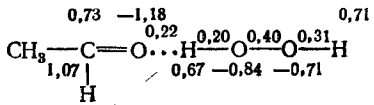
$$RCHO + H_2O_2 \longrightarrow RCHO\cdots HOOH$$

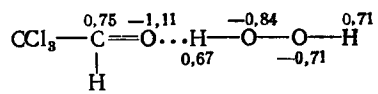
4

сопровождаемое выделением энергии

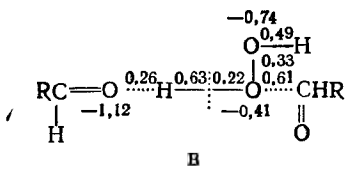
$$\Delta E = (E_1 + E_2) - E_4$$

равным ≈0,15 эВ как для А, так и для Б. В линейных комплексах 4 в случае А и Б





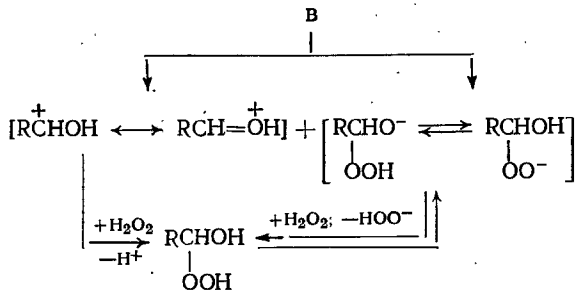
электрофильность углеродного атома в C=O-группе мало различается (по сравнению с исходным альдегидом), но значительно возрастает нуклеофильный характер перекисного кислорода и ослабляется O—H-связь (по сравнению с перекисью водорода), что благоприятствует последовательной атаке комплекса следующей молекулой альдегида:



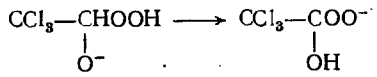
В

Энергетически этот процесс выгоден и для ацетальдегида А и для хлораля Б (ΔE равно 16 и 11 эВ соответственно). Энергия, выде-

ляющаяся при образовании линейного комплекса, превышает энергию разрыва H—O-связи на ионы, поэтому здесь преимущественная роль принадлежит ионному механизму:

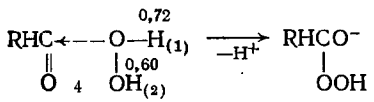


В случае хлораля изомеризация иона



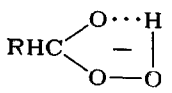
оказывается энергетически менее выгодной, чем в случае ацетальдегида.

Образование иона $RCH(OOH)O^-$ возможно также путем прямой нуклеофильной атаки углерода C=O-связи перекисью водорода:



Атака идет с тепловым эффектом, равным 2 эВ для А и 1,14 эВ для Б, а образование иона идет для А с тепловым эффектом, равным 1,8 эВ, а для Б с энергетическим барьером, равным 1,09 эВ (барьер перекрывается тепловым эффектом стадии атаки). Акцептором протона (1), более подвижного, чем (2), может быть очередная молекула альдегида.

Пергидроксильный анион $RC(OH)OO^-$, взаимодействуя с альдегидом, также приводит к аниону $RCH(O^-)OOH$, стабилизация которого возможна за счет образования внутримолекулярной водородной связи:



В связи с изложенным, факторы, благоприятствующие ионизации реагентов, должны способствовать взаимодействию карбонильных соединений с альдегидами.

α-Оксигидроперекиси образуются и при окислении спиртов [31], а их алкокси- и ацилоксипроизводные — при озоиировании непредельных соединений [32].

Взрывоопасность гидроксилсодержащих перекисей. Чувствительность оксиметил-*трет*-бутилперекиси и ее простых и сложных эфиров к удару определяли в специальных колпачках (диаметр 5,95 мм, высота 3,75 мм, толщина 0,15 мм), в которые помещали 0,042 г перекиси. Груз 98,1 Н сбрасывали с высоты 25 см. Результаты испытаний (получены Н. М. Сафиным) представлены ниже:

Перекисное соединение	Чувствительность к удару, %	Характер взрывного разложения
$(CH_3)_3C-OO-CH_2OH$	96—100	Вспышка, сопровождаемая звуковым эффектом
$(CH_3)_3C-OO-CH_2-O-C_2H_5$	48—56	Вспышка, сопровождаемая слабым звуковым эффектом
$(CH_3)_3C-OO-CH_2-O-CH(CH_3)_2$	8	Частичное разложение с выделением дыма
$(CH_3)_3C-OO-CH_2-O-C_4H_9$-*н*	4	Частичное разложение

Высокая чувствительность оксиметил-*трет*-бутилперекиси к удару, возможно, обусловлена сильным ассоциативным взаимодействием за счет водородных связей, облегчающих разложение оксиперекиси (энергия активации ≈133,76 кДж/моль). С введением в оксиметил-*трет*-бутилперекись алкоксильных групп энергия активации разложения растет до ≈167,2 кДж/моль [73]. По-видимому, в данном случае энергия разрыва O—O-связи является фактором, определяющим чувствительность перекиси к удару.

Для других α-оксиалкилперекисей их чувствительность к удару тоже выше, чем у соответствующих сложных эфиров, но с увеличением электроиоакцепторности сложноэфирной группы чувствительность к удару снижается [74]:

Перекисные соединения	Чувствительность к удару*, %
$(CH_3)_3C-OO-CH_2OH$	28
$(CH_3)_3C-OO-CHOH$ (CH$_3$)	36
$(CH_3)_3C-OO-CH_2-O-C(=O)-CH_3$	16
$(CH_3)_3C-OO-CH(CH_3)-O-C(=O)-CH_3$	24
$(CH_3)_3C-OO-CH_2-O-C(=O)-CH=CH_2$	8

* Груз 49 Н, высота 25 см.

Известно, что энергия активации разложения акриловых и метакриловых эфиров оксиметил-*трет*-бутилперекиси выше, чем для ацетата. Эти факты также подтверждают преимущественное влияние О—О-связи в молекуле перекиси на ее чувствительность к удару.

Введение в молекулу оксиперекиси атомов галогена флегматизирует перекись (одна из причин этого — повышение энергии разрыва О—О-связи): α-окси-β,β,β-трихлорэтилперекись не взрывается ни при ударе, ни при трении, ни в присутствии открытого огня.

РЕАКЦИИ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСЕЙ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С СОХРАНЕНИЕМ О—О-СВЯЗИ

Несмотря на определенную лабильность оксиперекисей удалось осуществить значительное число реакций с участием их гидроксильной группы и с сохранением О—О-связи и получить функциональные производные.

Получение сложных пероксиэфиров. Первичные и вторичные моно- и диоксиперекиси образуют сложные пероксиэфиры при взаимодействии с хлорангидридами и ангидридами кислот [33]. Реакцию, например, *трет*-бутилпероксиметанола с хлорангидридом бензолсульфокислоты проводят в присутствии акцептора хлористого водорода — пиридина при минус 5—0 °С в среде четыреххлористого углерода. Выход пероксиэфира 32% [34, с. 13].

Лучшим способом получения таких пероксиэфиров является проведение реакции в присутствии порошкообразной щелочи [35]:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}(CH_2)_n{-}OH + ClSO_2C_6H_5 \xrightarrow[-KCl]{+KOH} (CH_3)_3C{-}OO{-}(CH_2)_n{-}OSO_2C_6H_5$$

$n = 1$ или 2

Синтез *трет*-бутилпероксиметилбензолсульфоната. К раствору 6 г (0,05 моль) *трет*-бутилпероксиметанола в 70 мл безводного диэтилового эфира при 0 °С прилнвают 8,8 г (0,05 моль) беизолсульфохлорида. Реакционную смесь охлаждают до минус 10 — минус 15 °С и при интенсивном перемешивании в течение 2 ч небольшими порциями присыпают 5,6 г (0,1 моль) порошка едкого кали. После добавления всей щелочи смесь перемешивают до отрицательной реакции на галогеи. Реакционную массу быстро фильтруют; осадок промывают эфиром. Удаляют растворитель в вакууме и хроматографируют продукт в среде ацетон+эфир (объемное соотношение 1 : 1). Выход 70%; $n_D^{20} = 1{,}4866$; $d_4^{20} = 1{,}1911$.

Выход β-*трет*-бутилпероксиэтилбензолсульфоната, синтезируемого по аналогичной методике, равен 90%; $n_D^{20} = 1{,}4918$; $d_4^{20} = 1{,}1821$.

Гладко идет реакция α- и β-спиртов с хлорангидридами алкил(арил)фосфоновых кислот и с дихлорангидридом метилфосфоновой кислоты в присутствии пиридина при минус 10 — минус 5 °С [34, с. 276—278; 36]. В случае β-*трет*-бутилпероксиэтанола получают достаточно стабильные соединения [34, с. 276—278]:

$$RR'PCl + HOCH_2{-}CH_2{-}OO{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow[-C_5H_5N\cdot HCl]{+C_5H_5N} RR'P(O){-}OCH_2{-}CH_2{-}OO{-}C(CH_3)_3$$

$$RPCl_2(O) + 2HOCH_2{-}CH_2{-}OO{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow[-C_5H_5N\cdot HCl]{+C_5H_5N} RP(O)\left[{-}OCH_2{-}CH_2{-}OO{-}C(CH_3)_3\right]_2$$

$R = CH_3$ или OCH_3, $R' = OCH(CH_3)_2$ или

Синтез ди-*о*-β-*трет*-бутилпероксиэтилфосфонатов. К 5,9 г β-*трет*-бутилпероксиэтанола в 20 мл пиридина при минус 10 — минус 5 °С и перемешивании добавляют 2,7 г дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты, растворенного в 20 мл пиридина. Затем температуру повышают до комнатной и перемешивают еще 2 ч. К смеси добавляют 200 мл бензола, промывают ее последовательно ледяной водой, 2 н. раствором серной кислоты 10%-ным раствором бикарбоната натрия и снова ледяной водой. Бензольный раствор сушат сульфатом магния. После удаления бензола в вакууме остаток выдерживают в течение 1,5 ч при 70—80 °С и остаточном давлении 133 Па. Получено 5 г перекиси с $n_D^{20} = 1{,}4380$ и $d_4^{20} = 1{,}0522$.

о-β-*трет*-Бутилпероксиэтил-*о*-изопропилметилфосфонат — жидкость; $n_D^{20} = 1{,}4283$; $d_4^{20} = 1{,}002$.

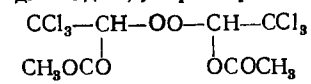
о-β-*трет*-Бутилпероксиэтил-*о*-(2-хлор-4-*трет*-бутил)феиил-*о*-метилфосфонат — жидкость; $n_D^{20} = 1{,}4899$; $d_4^{20} = 1{,}1940$.

Взаимодействие ангидридов кислот с пероксиспиртами изучено на примере реакций уксусного ангидрида с гидроксилсодержащими перекисями. Одноатомные перекисные спирты ацетилируют в растворителе (бензол, диэтиловый эфир) при 40—50 °С в течение 1—1,5 ч в присутствии каталитических количеств серной кислоты [27, с. 556] или в отсутствие растворителя [37]. В табл. 48 приведены константы полученных ацетатов.

Увеличение числа атомов хлора в молекуле пероксиспирта приводит к повышению выхода ацетата, видимо, за счет большей стабильности исходного спирта. Ацетаты одноатомных пероксиспиртов — жидкости, перегоняющиеся в вакууме без разложения, что указывает на их термическую стабильность.

Диацетаты пероксигликолей получают аналогично (табл. 49).

Синтез диацетата 1,1′-диоксидн-2,2,2-трихлорэтилперекиси [39]:



В реактор, снабженный механической мешалкой и рубашкой, помещают 40 масс. ч. уксусного ангидрида и при 40—50 °С интенсивно перемешивая в течение 20—25 мин, прибавляют 40 масс. ч. технической α,α′-диоксиперекиси хлораля. Через 1,5 ч фильтруют реакционную смесь и затем обрабатывают фильтрат водой (20 об. ч.), перемешивают в течение 10 мин при 30—35 °С и охлаждают до 5—10 °С. Выпавший белый кристаллический продукт отфильтровывают, промывают на фильтре водой (40 об. ч.) и высушивают. Выход диацетата 90—95% от теоретического; т. пл. 66,7—67,3 °С.

Таблица 48. **Ацетаты *трет*-бутилпероксиспиртов** [7]

R	Выход, %	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Ацетаты *α-трет*-бутилпероксиспиртов $RCH(OO{-}C(CH_3)_3){-}OCO{-}CH_3$				
H	80,0*	—	0,9980*	1,4098*
CH_3	14,1	63—65 (при 17,3 гПа)	0,9400	1,4089
C_2H_5	51,8	69—70 (при 19,9 гПа)	0,9387	1,4114
C_3H_7-*н*	74,5	64—66 (при 6,65 гПа)	0,9418	1,4140
C_3H_7-*изо*	46,5	58—59 (при 6,65 гПа)	0,9400	1,4140
$CH_3{-}CHCl$	39,5	91—93 (при 18,6 гПа)	1,0656	1,4275
$CH_3{-}CCl_2$	60,2	—	1,1190	1,4417
CCl_3	65,0	79—80 (при 6,65 гПа) т. пл. 44,6—45,0	—	—
$(CH_3)_3CCl$	40,0	66—68 (при 6,65 гПа)	1,0343	1,4271
Ацетаты β-*трет*-бутилпероксиспиртов $(CH_3)_3C{-}OO{-}CHR{-}CH_2OH$				
H	70,0	75—77 (при 18,6 гПа)	0,9831	1,4154
CH_3	90,0	75—77 (при 17,3 гПа)	0,9720	1,4147

* См. [38, с. 115].

Таблица 49. **Диацетаты пероксигликолей**

$CH_3O{-}CO{-}CH(R){-}OO{-}CH(R){-}OC{-}OCH_3$

R	Выход, %	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Литература
H	42,2	—	1,2168	1,4214	[27, с. 556]
CH_3	48,5	—	1,1449	1,4309	[27, с. 556]
C_2H_5	11,3	—	1,0689	1,4234	[7]
C_3H_7-*н*	56,0	—	1,0304	1,4210	[7]
C_3H_7-*изо*	35,5	—	1,0274	1,4208	[7]
C_6H_{13}-*н*	69,0	—	0,9660	1,4373	[7]
$(CH_3)_3CCl$	68,5	—	1,1489	1,4300	[7]
$CH_3{-}CCl_3$	84,0	62—63	—	—	[37]
CCl_3	88,0	66,5—67,3	—	—	[37]
CBr_3	80,0	108—108,5	—	—	[37]

Из табл. 49 видно, что наиболее высокий выход диацетатов наблюдается для галогенсодержащих пероксигликолей также, по-видимому, из-за большей стабильности исходных пероксигликолей.

В настоящее время описаниыми методами получены разнообразные ацилоксипроизводные алкилперекисей (табл. 50). Применяя в качестве реагентов аигидриды двухосновных кислот, можно также получать монопероксиэфиры [40].

Интересным методом получения ацетатов алкилпероксиспиртов являются реакции пероксиспиртов с кетеном в органическом растворителе [41]:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH(R){-}OH + CH_2{=}C{=}O \longrightarrow (CH_3)_3C{-}OO{-}CH(R){-}O{-}C(=O){-}CH_3$$

R — H, CH_3 или CCl_3

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH + CH_2{=}C{=}O \longrightarrow (CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}C(=O){-}CH_3$$

Синтез ацетата 1-*трет*-бутилпероксиэтаиола:

$$CH_3{-}C(HO){-}C(=O){-}CH_3 \quad (OO{-}C(CH_3)_3)$$

В раствор 13,4 г (0,1 моль) 1-*трет*-бутнлпероксиэтанола н 0,1 г *п*-толуолсульфокнслоты в 15 мл петролейного эфнра пропускают 2,5 л (0,112 моль) кетена при 30—35 °С в течение 0,5 ч. Раствор промывают раствором соды, а затем водой до нейтральной реакции и сушат безводным хлористым кальцием. Растворитель удаляют в вакууме. Выход ацетата 12,5 г (71%); т. кип. 28—29 °С (при 26,6 гПа); $n_D^{20} = 1{,}4084$; $d_4^{20} = 0{,}9400$.

Аналогнчно получают такне ацетаты:

Формула	Выход, %	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_3{-}OC(=O){-}CH_3$	82,0	56—57 (при 9,3 гПа)	1,4098	0,9980
$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH(CCl_3){-}OC(=O){-}CH_3$	86,5	79—80 (6,65 гПа)	—	—
$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2{-}CH_2{-}OC(=O){-}CH_3$	83,0	32—33 (2,66 гПа)	1,4154	0,9831

Ацетаты оксиметил- и α-оксиэтил-*трет*-бутилперекисей являются менее токсичными соединениями, чем *трет*-бутилперекись.

Из сложных эфиров пероксиспиртов и минеральных кислот описаны нитраты и сульфаты.

Таблица 50. **Ацилоксипроизводные алкилперекисей** [38, с. 76 и 115]

Формула	Выход, %	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
$CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	25	32—33 (при 6,65 Па)	1,4286	0,9850
$CH_2=\underset{\underset{H_3C}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	22	37—38 (6,65 Па)	1,4331	0,9760
$CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	22	55—56 (133 Па)	1,4296	0,9500
$CH_2=\underset{\underset{H_3C}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	20	60—62 (133 Па)	1,4218	0,9380
$CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	70	60—61 (133 Па)	1,4179	0,9630
$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	65	52—53 (133 Па)	1,4139	0,9570
$CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-\underset{\underset{CH_3}{\|}}{CH}-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	65	77—78 (266 Па)	1,4197	0,9480
$CH_3-(CH_2)_2-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	68	—	1,4173	0,9616
$C(CH_3)_3-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_3)_2$	72	—	1,4150	0,9416
$CH_3-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	78	—	1,4259	0,9445
$CH_3-(CH_2)_{10}-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	74	—	1,4400	0,9110
$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	82	—	1,4950	1,0690
$n\text{-}CH_3-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	73	т. пл. 34,5 °С	—	—
$n\text{-}O_2N-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_2)_3$	78	т. пл. 42 °С	—	—
$n\text{-}(CH_3)_3C-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	70	—	1,4962	1,0252

Продолжение табл. 50

Формула	Выход, %	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
$o\text{-}C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	82	—	1,4865	1,1165
$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_3)_2C_2H_5$	68	—	1,4230	0,9725
$CH_3-(CH_2)_2-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_3)_2C_2H_5$	74	—	1,4148	0,9547
$CH_3-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_3)_2C_2H_5$	—	—	1,4272	0,9296
$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_3)_2C_2H_5$	76	—	1,4910	1,0510
$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C_6H_{13}\text{-}трет$	78	—	1,4050	1,0356
$CCl_3-\underset{\underset{O}{\|}}{CO}-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	76	—	1,4502	1,2560

Нитраты пероксиспиртов получены этерификацией одно- и двухатомных спиртов, содержащих перекисную группу, смесями серной и азотной кислоты [27, с. 557; 42; 43]:

$$ROOCH_2OH \xrightarrow{+HNO_3;\ H_2SO_4} ROOCH_2ONO_2$$

где R—CH_3 (1) или $C(CH_3)_3$ (2)

$$HOCHR-OO-CHROH \xrightarrow{+HNO_3;\ +H_2SO_4} O_2NOCHR-OO-CHRONO_2$$

R — H (3) или CH_3 (4)

В табл. 51 приведены условия этерификации и константы полученных нитратов. Этерификацию проводят смесями безводных или маловодных азотной и серной кислот при температуре не выше —5 °С.

Синтез динитрата оксиметилперекиси $O_2NOCH_2-OO-CH_2ONO_2$. В смесь серной и азотной кислоты (37,8 масс. ч.), состоящей из 45% H_2SO_4 и 55% HNO_3, при —15 °С и интенсивном перемешивании добавляют 8 масс. ч. оксиметилперекиси. Температуру нитрования поддерживают в интервале от —15 до —6 °С. После загрузки всей перекиси смесь перемешивают в течение 30 мин. Затем выключают мешалку и при указанной температуре реакционную смесь отстаивают. Динитрат всплывает в виде желтоватого масла, которое отделяют и быстро стабилизируют, промывая холодной водой, 2—3%-ным раствором соды и снова водой (до нейтральной реакции) и сушат хлоридом кальция. Выход динитрата 74%.

Таблица 51. **Нитраты пероксиспиртов**

Нитрат	Содержание, %		Растворитель	Температура, °С	Время, мин	Выход нитрата, %	n_D^{20}	d_4^{20}
	HNO_3	H_2SO_4						
1	47,6	51,5	—	От —9 до —6	35	41,7	1,4299	1,5000
2	47,6	51,5	—	От —9 до —5	35	35,0	1,4750	1,3610
3	55,0	45,0	—	От —12 до —6	35	74,0	1,4374	1,5121
4	47,0	53,0	$CHCl_3$	От —10 до —5	35	13,8	1,4674	—

Нитраты пероксиспиртов весьма чувствительны к удару и трению (наблюдали взрыв падающей капли динитрата оксиметилперекиси), но довольно стабильны при хранении.

Кислые сульфаты пероксиспиртов описаны на примере кислого сульфата *трет*-бутилпероксиметанола, полученного по такой реакции [34, с. 11]:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2OH + ClSO_2OH \xrightarrow[-HCl]{} (CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2OSO_2OH$$

Взаимодействие сопровождается бурным разложением исходной перекиси. Для уменьшения степени разложения используют растворитель и проводят реакцию при низкой температуре. Органический слой промывают смесью воды и глицерина (1 : 1) и обрабатывают окисью кальция. После фильтрования, осушки и удаления растворителя получают кислый сульфат — окрашенную сиропообразную жидкость, легко разлагающуюся при хранении. Он является хорошим алкилирующим агентом:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2OSO_2OH + HOCH_2{-}OOR \xrightarrow[-H_2SO_4]{}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2{-}O{-}CH_2OOR$$

$R = CH_3$ или $C(CH_3)_3$

Синтез ди-*трет*-бутилпероксиметилового эфира. К 30 мл четыреххлористого углерода при минус 10 — минус 5 °С добавляют 5,8 г (0,05 моль) хлорсульфоновой кислоты, а затем 6 г (0,05 моль) *трет*-бутилпероксиметанола. После 30 мин выдерживания при 0 °С приливают еще 6 г (0,05 моль) пероксиспирта и выдерживают смесь 20 мин при комнатной температуре и 30 мин при 40 °С. Отделяют четыреххлористый углерод, а остальное промывают водой и сушат безводным сульфатом магния. Вакуум-перегонкой выделяют 2,8 г эфира. Т. кип. 90 °С (при 10,6 гПа); $n_D^{20} = 1{,}4227$; $d_4^{20} = 0{,}9773$.

Способность гидроксилсодержащих перекисей вступать во все указанные реакции (на стр. 140 рассмотрена также реакция гидрохлорирования, приводящая к α-хлоралкилперекисям) объясняется электронной структурой исходных и промежуточных состояний [44, 45] (табл. 52 и 53).

Таблица 52. **Заряды на атомах кислорода, заселенность связей и полная электронная энергия метилпероксиметанола и структур, образующихся при его атаке катионами H^+ и $\overset{+}{N}O_2$**

Расчет по расширенному методу Хюккеля

Структура	$Q(O_\alpha)$	$Q(O_\beta)$	$Q(O_\gamma)$	$p_{O_\alpha - O_\beta}$	E, эВ
$CH_3{-}O_\alpha\,O_\beta{-}CH_2O_\gamma H$	—0,570	—0,598	—1,120	0,377	—340,6
$CH_3{-}O_\alpha\,O_\beta{-}CH_2O_\gamma H$ (H у O_γ)	—0,570	—0,595	—0,640	0,377	—342,1
$CH_3{-}O_\alpha\,O_\beta{-}CH_2O_\gamma H$ (H^+ у O_β)	—0,549	—0,178	—1,120	0,386	—342,0
$CH_3{-}O_\alpha\,O_\beta{-}CH_2O_\gamma H$ (H^+ у O_α)	—0,302	—0,569	—1,120	0,384	—342,0
$CH_3{-}O_\alpha\,O_\beta\,CH_2O_\gamma H$ ($+NO_2$ у O_γ)	—0,573	—0,593	—0,408	0,360	—529,2
$CH_3{-}O_\alpha\,O_\beta{-}CH_2O_\gamma H$ ($+NO_2$ у O_β)	—0,524	0,030	—1,120	0,386	—528,7
$CH_3{-}O_\alpha\,O_\beta{-}CH_2O_\gamma H$ ($+NO_2$ у O_α)	0,060	—0,550	—1,120	0,387	—528,7

Таблица 53. **Заряды на атомах в пероксиспиртах и в некоторых карбкатионах $ROO^*{-}\overset{+}{C}HR'$ на их основе и выход соответствующих α-хлоралкилперекисей**

Расчет по расширенному методу Хюккеля

Структура	Пероксиспирт		Карбкатион			Выход α-хлоралкилперекиси, %
	$Q(O_\alpha)$; $Q(O_\beta)$	$Q(O_\gamma)$	$Q(C^+)$	$Q(O_\alpha)$	ΣQ	
$CH_3{-}O_\alpha\,O_\beta{-}CH_2O_\gamma H$	—0,495; —0,589	—1,30	1,20	—0,58	0,62	60
$CH_2Cl{-}O_\alpha\,O_\beta{-}CH_2O_\gamma H$	—0,582; —0,601	—1,20	1,20	—0,57	0,63	55
$CH_2(O_\gamma H){-}O_\alpha\,O_\beta{-}CH_2O_\gamma H$	—0,590; —0,590	—1,20	—	—	—	—
$(CH_3)_3C{-}O_\alpha\,O_\beta{-}CH_2O_\gamma H$	—0,670; —0,670	—1,20	—	—	—	—
$CH_3{-}O_\alpha O_\beta{-}CH(O_\gamma H){-}CH_3$	—0,520; —0,620	—1,20	—1,10	—	0,37	81

В молекуле пероксиспирта атом O_γ имеет почти вдвое бо́льшую электронную плотность (и, следовательно, бо́льшую основность), чем атомы O_α и O_β. При атаке атомов кислорода электрофильными частицами происходят заметное перераспределение заряда между взаимодействующими центрами и слабое изменение электронной плотности на соседних атомах и связях. Наиболее интенсивное изменение заряда наблюдается при атаке гидроксильного кислорода: в случае протонирования это изменение составляет 0,48 *е*, а при атаке катионом $\overset{+}{N}O_2$ оно равно 0,71 *е*. Кроме того, сравнение электронных энергий структур, образующихся при атаке метилпероксиметанола катионами H^+ и $\overset{+}{N}O_2$, показывает, что энергетически более выгодным (на 0,1 эВ для H^+ и на 0,5 эВ для $\overset{+}{N}O_2$) являются структуры, в которых атака идет по гидроксильной группе.

При протекании реакции через образование карбкатиона (гидрохлорирование спирта) существует удовлетворительная корреляция изменения выхода продукта с величиной ΣQ, отражающей степень делокализации заряда, т. е. его стабильность (см. табл. 53).

Простые эфиры пероксиспиртов наряду с указанными ранее методами синтеза (сольволиз α-хлоралкилперекисей, взаимодействие кислых сульфатов, содержащих перекисную группу, со спиртами) можно получить алкилированием пероксиспиртов алкилсульфатами, которые не обязательно выделять индивидуально, — достаточно просто смешать пероксиспирт с серной кислотой (метод А в табл. 54) [46]:

$$ROH + HOSO_3H \rightleftharpoons ROSO_3H + H_2O$$

$$R'OO{-}\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{C}}HOH + ROSO_3H \rightleftharpoons R'OO{-}\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{C}}HOR + H_2SO_4$$

Выход эфиров возрастает с увеличением размера алкильного радикала в алкилсульфате и снижается при введении в алкил электроотрицательного заместителя, например хлора (табл. 54). Взаимное расположение перекисной и гидроксильной групп влияет на выход пероксиэфира. При обработке в одинаковых условиях *трет*-бутилпероксиметанола и β-*трет*-бутилпероксиэтанола этилсульфатом в реакцию вступает только *трет*-бутилпероксиметанол. Легкость алкилирования α-оксиперекисей подтверждает возможность образования в кислой среде промежуточного карбкатиона $(CH_3)_3C\overset{+}{O}\overset{+}{O}CH_2$, что благоприятствует целевой реакции.

Прямое алкилирование пероксиспиртов спиртами в присутствии каталитических количеств кислоты (метод Б в табл. 54) позволяет получать простые эфиры пероксиспиртов быстро и с почти теоретическим выходом (см. табл. 54). Выделяющуюся воду отгоняют в виде азеотропной смеси с бензолом.

Таблица 54. Моно- и диперекисные простые эфиры R′—OO—CHR″OR

№ соединения	R	R′	R″	Выход эфира, %: по методу А	Выход эфира, %: по методу Б	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
1	CH_3	$(CH_3)_3C$	H	42	—	22—23 (при 17,3 гПа)	0,9033	1,3973
2	C_2H_5	$(CH_3)_3C$	H	40	89	25—26 (8 гПа)	0,8938	1,3995
3	C_3H_7-*н*	$(CH_3)_3C$	H	52	98	37—38 (»)	0,8823	1,4042
4	C_3H_7-*изо*	$(CH_3)_3C$	H	45	—	37—38 (13,3 гПа)	0,8931	1,4028
5	C_4H_9	$(CH_3)_3C$	H	72	94	45—46 (4 гПа)	0,8816	1,4082
6	$CH_2{-}CH_2Cl$	$(CH_3)_3C$	H	31	—	69—71 (5,3 гПа)	1,0487	1,4227
7	CH_3	$(CH_3)_3C$	CH_3	17	—	29—31 (12 гПа)	0,8867	1,3996
8	C_2H_5	$(CH_3)_3C$	CH_3	19	—	33—34 (»)	0,8839	1,3994
9	CH_3	CH_3	H	9	—	25—26 (86,5 гПа)	0,9881	1,3794
10	C_2H_5	CH_3	H	15	—	50—51 (186 гПа)	0,8330	1,3835
11	$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2$	$(CH_3)_3C$	H	28	90	84—85 (7,3 гПа)	0,9627	1,4158
12	$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH(CH_3)$	$(CH_3)_3C$	H	21	—	50—52 (2 гПа)	0,9478	1,4130
13	$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH(CH_3)$	$(CH_3)_3C$	CH_3	18	—	56—58 (3,3 гПа)	0,9309	1,4150

Алкилирование пероксиспиртов алкилсульфатами (метод А). К 0,04 моль пероксиспирта, растворенного в 20 мл диэтилового эфира, при перемешивании прибавляют по каплям 0,06 моль соответствующего алкилсульфата, полученного смешением при 0 °С эквимольных количеств спирта и 70%-ной H_2SO_4. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 2—3 сут; затем эфирный слой отделяют. Из кислотного слоя эфиром экстрагируют продукт. Соединенные эфирные вытяжки промывают водным раствором бикарбоната натрия по нейтральной реакции и сушат безводным сульфатом магния. После удаления растворителя продукт перегоняют в вакууме. Выход пероксиэфиров дан в табл. 54.

Алкилирование пероксиспиртов спиртами (метод Б). **Синтез этилового эфира** *трет*-**бутилпероксиметаиола.** В колбу с насадкой Дина—Старка помещают 100 мл безводного бензола, каталитическое количество хлорной кислоты, 0,016 моль (2 г) малеиновой кислоты, 0,3 моль этилового спирта и 0,2 моль *трет*-бутилпероксиметанола. Смесь кипятят при остаточном давлении 246 гПа до тех пор, пока не выделится рассчитанное количество воды (3,6 мл). Затем реакционную смесь промывают водой до нейтральной реакции и сушат сульфатом магния. После удаления растворителя перегонкой в вакууме выделяют целевой эфир с выходом 89%.

Таким путем можно получать также непредельные пероксиэфиры, используя непредельные пероксиспирты [47]:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2OH + HOCH_2{-}CH_2{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2$$

Выход непредельного пероксиэфира 62%; т. кип. 88—90 °С (при 4 гПа); $n_D^{20} = 1{,}4350$; $d_4^{20} = 1{,}0169$.

Простые эфиры пероксиспиртов — бесцветные прозрачные, не растворимые в воде жидкости с приятным запахом, стабильные в щелочных и кислых средах. Некоторые из них можно хранить несколько лет при комнатной температуре без изменений.

Таблица 55. **Значения R_f для простых эфиров пероксиспиртов**

ПЭ — петролейный эфир, ДЭ — диэтиловый эфир, А — ацетон, Т — толуол, Г — *н*-гексан

№ соединений*	R_f для разных систем				№ соединений*	R_f для разных систем			
	ПЭ:ДЭ=2:1	ПЭ:ДЭ=4:1	А:Т:ПЭ=1:4:2	Г:ДЭ:А=8:1:1		ПЭ:ДЭ=2:1	ПЭ:ДЭ=4:1	А:Т:ПЭ=1:4:2	Г:ДЭ:А=8:1:1
1	0,84	0,78	0,92	0,88	6	0,89	0,86	0,92	—
2	0,85	0,80	0,90	0,88	7	0,89	0,86	0,92	—
3	0,88	0,82	0,90	0,89	8	0,83	0,80	0,88	0,82
4	0,88	0,83	0,91	0,89	9	0,87	0,82	0,86	—
5	0,90	0,85	0,92	0,89	10	0,87	0,84	0,90	—

* Формула дана в табл. 54.

Подвижность простых эфиров пероксиспиртов (табл. 55) в условиях тонкослойной хроматографии (адсорбент — незакрепленный слой окиси алюминия 3-ей степени активности) медленно возрастает с увеличением радикала R от CH_3 до C_4H_9 (соединения 1—5 из табл. 54) и при введении метильного радикала в α-положение (1 и 7, 2 и 8), а при наличии двух перекисных групп несколько снижается (4—8, 11—13).

Простые эфиры пероксиспиртов могут быть получены также взаимодействием гидроперекисей и α-хлорэфиров [48]:

$$ROOH + R''OCHCl \xrightarrow[-HCl]{} ROO{-}\underset{\underset{R'}{|}}{CH}{-}OR''$$

α-Хлорэфир смешивали с гидроперекисью в среде инертного растворителя (*н*-гептан, петролейный эфир) при температуре, не превышающей температуру разложения реакционной массы. Выделяющийся хлористый водород отдували инертным газом. После удаления растворителя получены такие перекисные эфиры:

R	R′	R″	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}
$(CH_3)_3C$	H	цикло-C_6H_{11}	60	1,4420	0,9454
$(CH_3)_3C$	H	цикло-C_6H_{11}	45	1,4360	0,9170
$C_6H_5-C(CH_3)_2$	H	цикло-C_6H_{11}	40	1,5005	1,0127
$(C_6H_5)-C(CH_3)_2$	H	*н*-C_3H_7	42	1,4845	—
$(CH_3)_3C$	H	$CH_2-CH=CH_2$	63	1,4180	0,9043
$(CH_3)_3C$	H	$(CH_2)_2O-CH_2-OO-C(CH_3)_3$	85	1,4272	0,9879

Метиловые эфиры пероксиспиртов получают метилированием пероксиспиртов диазометаном [10].

Аминоперекиси получают, смешивая эквимольные количества *трет*-алкилпероксиметанола с амином при минус 10 — минус 30 °С [38, с. 114]:

$$RR'NH + HOCH_2OOR'' \xrightarrow[-H_2O]{} RR'N{-}CH_2{-}OOR''$$

Выход аминоперекисей не менее 80%.

Пероксиэфиры карбаминовых кислот получены по реакции первичных пероксиспиртов с изоцианатами [49, 50]:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2OH + RN{=}C{=}O \longrightarrow RNH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}CH_2{-}OO{-}C(CH_3)_3$$

R—C_6H_5, *n*-Cl-C_6H_4 или $CH_2{=}CH{-}CH_2$

Реакцию ведут в присутствии катализатора — пиридина (выход эфиров 35—75%) или дибутилдилаурината олова (выход 80—95%) в органическом растворителе (бензол, четыреххлористый углерод) [14, с. 133—134].

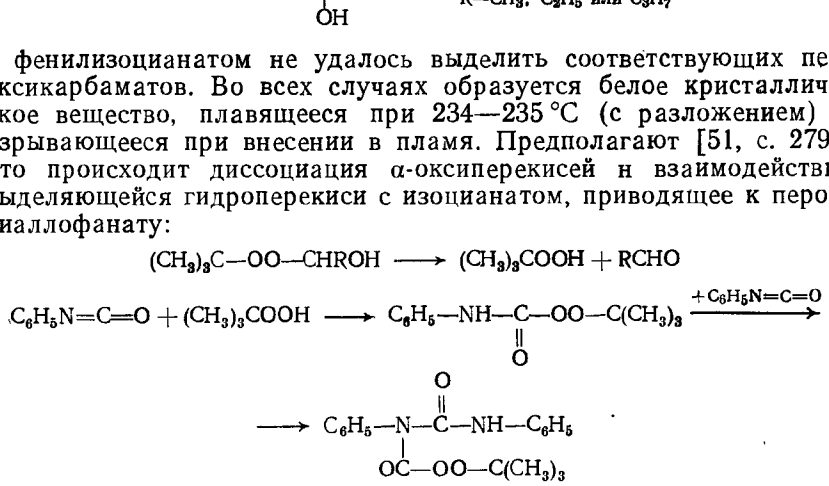
N-Аллил-*трет*-бутилпероксиметилкарбамат — бесцветная жидкость (очистка методом адсорбционной хроматографии); $n_D^{23} = 1{,}4290$; $d_4^{20} = 1{,}0619$. N-Фенил- и N-*n*-хлорфенил-*трет*-бутилпер-

оксиметилкарбаматы — белые кристаллические вещества с т. пл. соответственно 99,5—100,5 и 115—116 °С (очистка перекристаллизацией из петролейного эфира).

При реакции вторичных α-оксиалкилперекисей

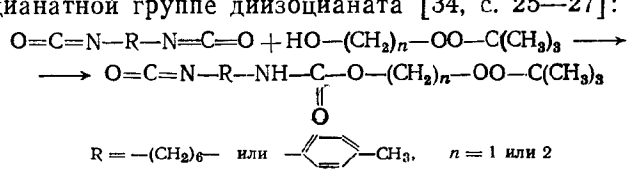
R—CH_3, C_2H_5 или C_3H_7

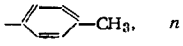
с фенилизоцианатом не удалось выделить соответствующих пероксикарбаматов. Во всех случаях образуется белое кристаллическое вещество, плавящееся при 234—235 °С (с разложением) и взрывающееся при внесении в пламя. Предполагают [51, с. 279], что происходит диссоциация α-оксиперекисей и взаимодействие выделяющейся гидроперекиси с изоцианатом, приводящее к пероксиаллофанату:



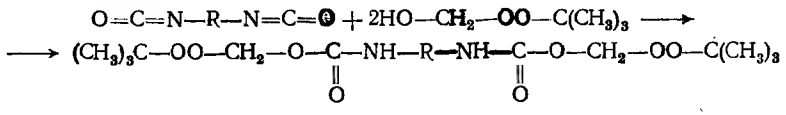
Выход алкилпероксиаллофаната определяется склонностью α-оксиперекиси к диссоциации и возрастает в ряду: $CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7$.

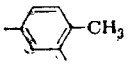
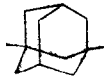
Если использовать диизоцианаты, то в присутствии пиридина происходит присоединение первичного пероксиспирта только по одной изоцианатной группе диизоцианата [34, с. 25—27]:



R = $-(CH_2)_6-$ или  $n = 1$ или 2

Реакцию проводят в бензоле при 30—35 °С и соотношении реагентов 1 : 2 в течение 5 ч. Выход пероксикарбаматов 50—74%. Это — вязкие желтоватые вещества, взрывающиеся при нагревании. Применение дибутилдилаурината олова в качестве катализатора позволяет провести реакцию по обеим изоцианатным группам диизоцианата [52, 53]:



R=  (а)  (б) $-(CH_2)_6-$ (в)

Выход диперекисей составляет соответственно 91, 75 и 92%. Это — белые кристаллические вещества с т. пл. 99—99,5 °С (а), 70—71 °С (б) и 98—98,5 °С (в).

Синтез N-фенил-*трет*-бутилпероксиметилкарбамата. а. Катализ пиридином. К 2,0 г (0,016 моль) фенилизоцианата, растворенного в 20 мл бензола, при комнатной температуре добавляют 1,9 г (0,016 моль) *трет*-бутилпероксиметаиола и 0,019 г ($2{,}4 \cdot 10^{-4}$ моль) пиридина. Затем реакционную смесь выдерживают при 30 °С в течение 15 мин. После охлаждения и удаления части бензола выпадают белые кристаллы; их отделяют фильтрованием. Т. пл. 99,5—100,5 °С (перекристаллизация из петролейного эфира); выход 3,4 г (87,2% от теоретического).

б. Катализ дибутилдилаурнатом олова. К 1,5 г (0,012 моль) фенилизоцианата, растворенного в 4 мл CCl_4, при комнатной температуре добавляют 1,5 г (0,012 моль) *трет*-бутилпероксиметанола и 0,019 г ($3{,}4 \cdot 10^{-5}$ моль) дибутилдилаурината олова. Затем реакционную смесь выдерживают при 30 °С в течение 15 мин. Выпадает белый кристаллический осадок пероксикарбамата, который отфильтровывают. Выход 2,9 г (98% от теоретического). R_f имеет такие значения (адсорбент—окись алюминия 2-ой или 3-ей степени активности):

Элюент	R_f
Бензол	0,61
Этиловый спирт	0,90
Этиловый спирт : диоксан = 1 : 3	0,90

Синтез ди-*трет*-бутилпероксиметилового эфира 1,3-адамантандикарбаминовой кислоты. К 1,5 г (0,006 моль) 1,3-адамантилендиизоцианата, растворенного в 10 мл бензола при комнатной температуре добавляют 1,5 г (0,012 моль) *трет*-бутилпероксиметанола и 0,019 г ($3{,}4 \cdot 10^{-5}$ моль) дибутилдилаурината олова. Затем смесь нагревают до 55—60 °С и выдерживают в течение 30 мин. После ночного стояния и удаления бензола в вакууме получают маслообразный продукт. Для выделения целевого эфира дважды замораживают и размораживают раствор во фреоне. Получают 2,3 г белого кристаллического вещества; выход 75%. Дальнейшая очистка проводится методом адсорбционной хроматографии (адсорбент—окись алюминия 2-ой или 3-ей степени активности), $R_f = 0{,}11$ при элюенте диэтиловый эфир : гексан = 1 : 1 и 0,36 при элюенте диэтиловый эфир : гексан = 2 : 1. Очищенный эфир имеет т. пл. 70—71 °С.

Механизм взаимодействия первичных пероксиспиртов с изоцианатами изучен для некатализируемой реакции [51, с. 275—278] и для реакции, катализируемой пиридином и дибутилдилауринатом олова [54]. В отличие от метилового спирта, *трет*-бутилпероксиметанол способен образовывать более прочные ассоциаты с изоцианатом и молекулами катализатора, о чем можно судить по изменению частоты и характера полос поглощения $\nu_{C=O}$ и ν_{OH} в ИК-спектрах реагентов [52] и по величине химического сдвига в спектре ПМР растворов спирта и катализатора в четыреххлористом углероде (табл. 56 и 57).

В отсутствие катализатора сигнал протона НО-группы в спектре ПМР уширен за счет самоассоциации молекул спирта. При введении первой порции катализатора (пиридин) сигнал смещается в более сильное поле за счет разрушения ассоциатов. При дальнейшем добавлении пиридина образуются ассоциаты за счет во-

Таблица 56. **Влияние концентрации пиридина на форму сигнала протона НО-группы в *трет*-бутилпероксиметаноле и в метиловом спирте**

ш — широкий, у — узкий

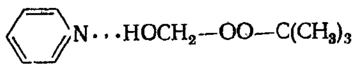
Соединение	Концентрация катализатора, $C \cdot 10^2$, моль/л	δ, млн$^{-1}$	Форма сигнала
трет-Бутилпероксиметанол	Нет	4,06	ш
	24	4,31	у
	48	4,23	у
	72	4,02	у
Метиловый спирт	Нет	5,34	ш
	24	5,29	у
	48	5,23	у
	72	5,23	у

Таблица 57. **Влияние концентрации дибутилдилаурината олова на форму сигнала протона НО-группы в *трет*-бутилпероксиметаноле и в метиловом спирте**

ш — широкий, с — средний, у — узкий

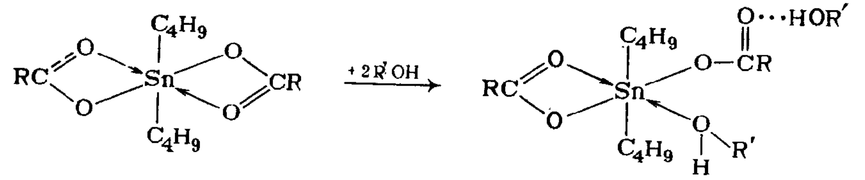
Соединение	Концентрация катализатора $C \cdot 10^2$, моль/л	δ, млн$^{-1}$	Форма сигнала
трет-Бутилпероксиметанол	Нет	4,50	ш
	0,57	4,56	ш
	1,4	4,38	с
	1,7	4,68	с
Метиловый спирт	Нет	5,34	ш
	0,57	5,36	у
	1,4	5,35	у
	1,7	5,33	у

дородных связей между молекулами пероксиспирта и пиридина ($\Delta\delta = 0{,}29$ млн$^{-1}$)



что повышает нуклеофильность кислорода НО-группы. Это облегчает атаку электрофильного центра изоцианатной группы. Метиловый спирт в меньшей степени склонен к образованию подобных ассоциатов ($\Delta\delta = 0{,}11$ млн$^{-1}$). На склонность пероксиспиртов образовывать более прочные водородные связи, чем в случае незамещенных спиртов, указывают также данные, полученные с помощью ИК-спектроскопии (табл. 58) [51, с. 244—254]. Из таблицы видно, что за счет —*I*-эффекта *трет*-бутилпероксигруппы возрастают кислотность спирта и прочность водородной связи (введение электроноакцепторных заместителей усиливает этот эффект, а электронодонорных — ослабляет).

При взаимодействии дибутилдилаурината олова с *трет*-бутилпероксиметанолом смещение сигнала протона НО-группы носит более сложный характер (см. табл. 57) и может быть объяснено комплексообразованием. В результате сильного ассоциативного взаимодействия между НО-группой спирта и карбонильным кислородом ацильного остатка дибутилдилаурината олова разрывается одна связь Sn—O и образовавшаяся вакансия заполняется второй молекулой спирта, что приводит к активированию молекулы спирта:



Для метилового спирта (табл. 57) изменений в спектре ПМР при различных концентрациях катализатора практически не наблюдается, что указывает на малую вероятность рассмотренного механизма катализа.

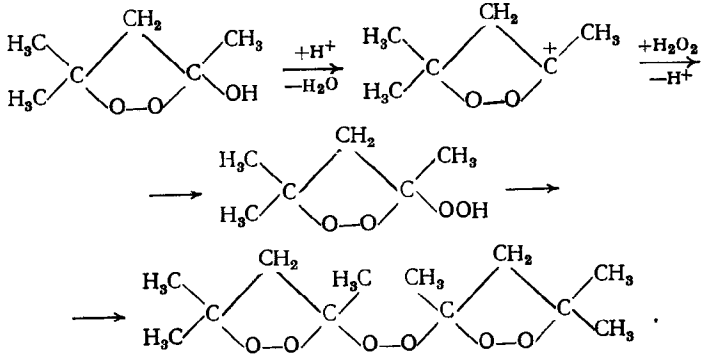
Гидропероксиперекиси, дипероксиацетали и дипероксикетали (при образовании дипероксикеталей из кетонов и гидроперекисей [3] оксиперекиси являются первичными продуктами конденсации), циклические и другие перекиси получают из α-пероксиспиртов и α,α′-диоксиперекисей благодаря, по-видимому, легкости генерирования из них карбкатионов [56] (на стр. 149 рассмотрены некоторые свойства алкилпероксикарбкатионов). Факторы, благоприятствующие стабилизации алкилпероксикарбкатиона, способствуют этим превращениям (наиболее реакционноспособны вторичные и третичные спирты с элек-

Таблица 58. **Параметры мономер-димерного равновесия пероксиспиртов в среде CCl_4 в сравнении с *трет*-бутиловым спиртом [51]**

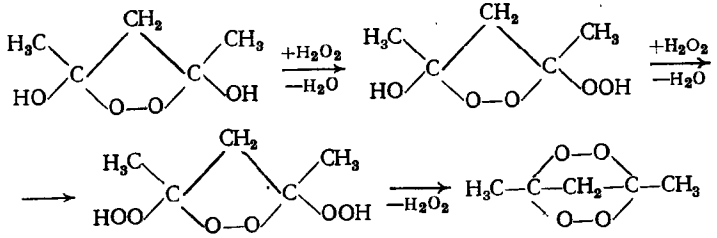
Соединение	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(К·моль)
$(CH_3)_3COH$*	1,74±2,5	46,0
$(CH_3)_3C—OO—CH_2OH$	21,7±2,09	57,5
$(CH_3)_3C—OO—CH_2—CH_2OH$	19,2±2,09	50,3
$(CH_3)_3C—OO—CH(CCl_3)OH$	24,2±2,50	68,0
$(CH_3)_3C—OO—CH(CBr_3)OH$	23,4±2,50	67,6
$(CH_3)_3C—OO—CH(CH_3)OH$	20,0±2,09	53,2
$(CH_3)_3C—OO—CH(C_2H_5)OH$	20,5±2,09	54,1
$(CH_3)_3C—OO—CH(OH)—CH(CH_3)_2$	17,95±2,09	49,1

* Данные [55].

тронодонорными заместителями). Так, для 3,5,5-триметил-3-окси-1,2-диоксолана (получен из окиси мезитила) в кислой среде легко происходит замещение HO-группы на HOO-группу и далее образуется циклическая триперекись:



3,5-Диметил-3,5-диокси-1,2-диоксолан (получен из ацетилацетона) реагирует с перекисью водорода, образуя циклическую дигидроперекись и циклическую димерную перекись:



Общеизвестно также образование озонидов из диоксиалкилперекисей.

ГИДРОЛИЗ И ДИССОЦИАЦИЯ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСЕЙ

α-Пероксиспирты с небольшими радикалами растворимы в воде и диссоциируют на исходные вещества. Перекись оксиметила диссоциирует на формальдегид и перекись водорода. В течение

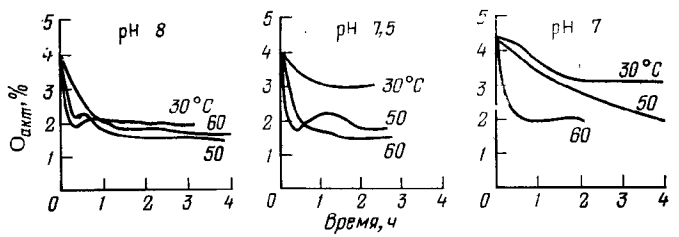
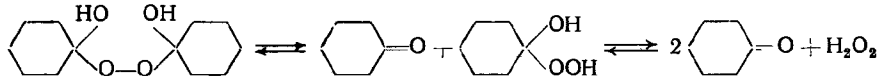


Рис. 23. Разложение 1-окси-2,2,2-трихлорэтилперекиси в водных средах с pH 7÷8 при разной температуре.

30 мин устанавливается равновесие между исходной перекисью, HCHO и H_2O_2 (среда — 5М раствор H_2SO_4) [57].

Разложение 1-окси-2,2,2-трихлорэтилперекиси в водных средах с pH 7÷8 (рис. 23) при 30, 50 и 60 °C идет с потерей 50% активного кислорода за 30 мин. Разложение сопровождается диссоциацией с образованием хлораля и перекиси водорода [27, с. 622].

В растворах ди(1-оксициклогексил)перекиси диссоциация идет по схеме [58]:



Гем-диперекиси и циклические перекиси подвергаются гидролизу с трудом [59].

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСЕЙ

Термическое разложение пероксиспиртов рассмотрим на примере *трет*-бутилпероксиметанола. При его разложении в кумоле при 140 °C выделены следующие продукты (в моль на 1 моль пероксиспирта) [60, с. 127]:

трет-Бутиловый спирт	0,670	Метан	0,237
Муравьиная кислота	0,560	Водород	0,125
Формальдегид	0,312	Метиловый спирт	0,071
Ацетон	0,267		

Образование этих веществ объяснено радикальным механизмом разложения:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2OH \longrightarrow (CH_3)_3CO\cdot + \cdot OCH_2OH$$

трет-Бутоксильные радикалы в основном (67%) отрывают атомы водорода от молекулы растворителя, превращаясь в *трет*-бутиловый спирт, и частично (≈27%) разлагаются на ацетон и метильные радикалы, дающие метан за счет взаимодействия с растворителем:

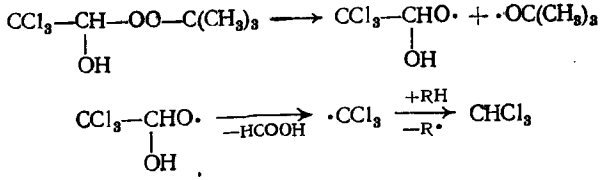
$$CH_4 \xleftarrow[-R\cdot]{+RH} \cdot CH_3 \xleftarrow{-(CH_3)_2CO} (CH_3)_3CO\cdot \xrightarrow[-R\cdot]{+RH} (CH_3)_3COH$$

Появление остальных продуктов объяснено разложением и диспропорционированием оксиметоксильного радикала $\cdot OCH_2OH$.

Введение трихлорметильного радикала в спиртовую часть молекулы пероксиспирта не меняет механизм его разложения и приводит к следующим продуктам (разложение 1-*трет*-бутилпероксиокси-2,2,2-трихлорэтанола в кумоле при 170 °C), в моль на 1 моль пероксиспирта:

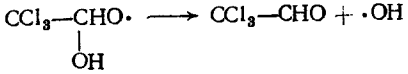
Хлораль	0,720	Трихлоруксусная кислота	0,167
Ацетон	0,640	Хлороформ	0,127
Метан	0,570	Метиловый спирт	0,054
трет-Бутиловый спирт	0,320	Водород	0,020

Увеличение содержания ацетона обусловлено превалированием разложения (64%) *трет*-бутоксильных радикалов над реакцией отрыва атомов водорода (32%), по-видимому, из-за более высокой температуры разложения. Образование хлороформа объясняется β-разложением образующихся α-окситрихлорэтоксильных радикалов по С—С-связи:



Близкие количества хлороформа и муравьиной кислоты в продуктах являются одним из доказательств данной реакции.

Наряду с разложением α-оксихлорэтоксильного радикала по связи С—С можно предположить его разложение по β-связи С—О:



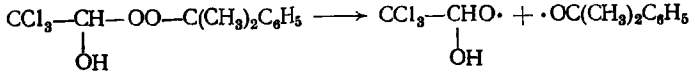
Эта реакция объясняет высокий выход хлораля, что нельзя объяснить только диспропорционированием оксиалкоксильных радикалов. Кроме того, небольшая часть •OH-радикалов «фиксируется» в виде CH_3OH по реакции с радикалами $\cdot CH_3$.

Проследим далее влияние природы алкильной части молекулы пероксиспирта на его поведение при разложении. Замена *трет*-бутильного радикала на кумильный (1-кумилперокси-2,2,2-трихлорэтанол) приводит к следующим продуктам разложения в толуоле при 100 °С (в моль на 1 моль пероксиспирта) [10]:

Хлораль	0,600	Ацетон	0,410
Фенол	0,420	Трихлоруксусная кислота	0,05

Кроме того, в небольшом количестве обнаружены диметилфенилкарбинол и α-метилстирол.

Выделенные продукты позволяют предположить, что наряду с гомолитическим разрывом О—О-связи



идет гетеролитическое разложение под влиянием образующейся трихлоруксусной кислоты:

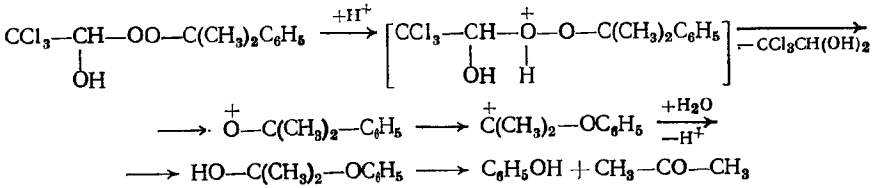


Таблица 59. **Кинетические параметры термического разложения пероксиспиртов**

Соединение	Температура, °С	k, мин$^{-1}$	$E_{акт}$, кДж/моль	lg A (A, с$^{-1}$)
трет-Бутилпероксиметанол	110	1,0025	134,0	13,8
	130	0,0175		
	140	0,0466		
1-*трет*-Бутилперокси-2,2,2-трихлорэтанол	140	0,0023	166,0	15,9
	150	0,0061		
	160	0,0228		

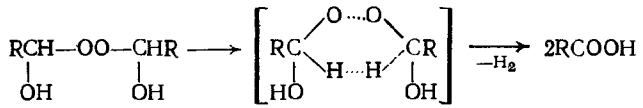
Кинетические параметры термического разложения *трет*-бутилпероксиметанола и 1-*трет*-бутилперокси-2,2,2-трихлорэтанола в кумоле (концентрация $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) приведены в табл. 59. Для расчета использовали полярографический метод определения концентраций [34, с. 52]. Как видно из таблицы, введение трихлорметильной группы благодаря —*I*-эффекту повышает термическую стабильность пероксиспирта примерно на 21 кДж/моль.

При термическом разложении симметричных гидроксилсодержащих перекисей в органических растворителях (табл. 60) основными продуктами являются соответствующие кислоты и альдегиды, вода и водород [61].

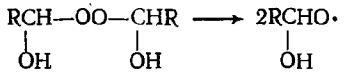
Таблица 60. **Продукты термического разложения α,α′-диоксидиалкилперекисей RCH(OH)—OO—CHR(OH)**

Продукты разложения	Выход, моль на 1 моль перекиси						
	R=*н*-C_3H_7			R=*изо*-C_3H_7		R=C_6H_5	
	в изопропиловом спирте при 75 °С	в бензоле при 75 °С	в изопропилбензоле при 130 °С	в изопропиловом спирте при 75 °С	в бензоле при 75 °С	в изопропиловом спирте при 75 °С	в бензоле при 75 °С
н- и Изомасляная кислота	1,07	1,28	1,17	1,11	1,23	—	—
н- и Изомасляный альдегид	0,66	0,62	0,68	0,82	0,59	—	—
Бензойная кислота	—	—	—	—	—	0,23	0,15
Бензойный альдегид	—	—	—	—	—	1,72	1,70
Вода	0,63	0,75	0,52	0,78	0,43	1,67	0,96
Ацетон	0,09	—	—	0,11	—	0,72	—
Перекись водорода	—	—	—	—	—	0,04	0,07
Водород	0,22	0,32	0,24	0,14	0,29	—	—
Кислород	—	—	0,09	—	—	0,09	0,39
Углеводороды C_1—C_4	0,05	0,04	0,06	0,05	0,08	—	—
Окись и двуокись углерода	0,03	0,03	0,12	0,02	0,05	0,01	0,02

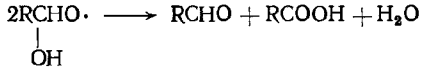
Образование водорода объясняют молекулярным механизмом разложения [62]:

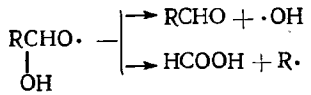


Наряду с молекулярным идет гомолитическое разложение по связи O—O [61]:

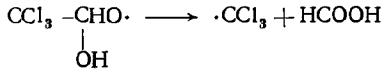


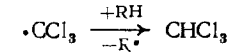
Образующиеся α-оксиалкоксильные радикалы не способны к реакциям отрыва атомов водорода от молекулы растворителя, по-видимому, из-за ассоциативного взаимодействия за счет водородных связей. Основным для этих радикалов являются их диспропорционирование и β-разложение:

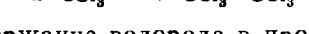




Если $R=C_6H_5$, то диспропорционирование идет незначительно, а характерным является разрыв C—OH-связи и образование бензальдегида. При $R=CCl_3$ (табл. 61) в продуктах разложения (основные — хлораль и трихлоруксусная кислота) содержатся муравьиная кислота, гексахлорэтан и хлороформ, однозначно указывающие на образование трихлорметильных радикалов в результате β-разложения α-окситрихлорэтоксильных радикалов [60]:







Незначительное содержание водорода в продуктах распада позволяет предположить несущественную долю молекулярного разложения. Наряду с гомолитическим возможно и кислотнокаталитическое разложение.

Термическое разложение простых эфиров пероксиспиртов. Простые эфиры *трет*-бутилпероксиметанола являются термически стабильными соединениями, разлагающимися в органических растворителях по уравнению первого порядка с энергией активации, равной 148,5—165,0 кДж/моль (разложение в кумоле, концентрация перекиси 0,008 моль/л) [60, с. 122—125] (табл. 62). Термическая

Таблица 61. **Продукты термического разложения перекиси 1-окси-2,2,2-трихлорэтила**

Растворитель	Температура, °С	Выход продуктов, моль на 1 моль перекиси									
		CCl_3CHO	CCl_3COOH	HCOOH	C_2H_6	CCl_4	$CHCl_3$	HCl	CO_2	CO	O_2	H_2
Толуол	90	1,566	0,325	0,058	Нет	0,001	0,021	0,065	0,055	0,075	0,041	0,004
	95	1,548	0,340	0,043	Нет	0,002	0,018	0,069	0,075	0,125	0,038	0,005
	100	1,551	0,326	0,042	Нет	0,001	0,019	0,076	0,071	0,110	0,035	0,003
Бензол	90	1,484	0,418	0,050	0,001	0,010	0,015	0,082	0,061	0,054	0,031	0,001
	95	1,463	0,431	0,039	0,001	0,012	0,014	0,076	0,072	0,071	0,028	0,003
	100	1,486	0,422	0,048	0,001	0,011	0,016	0,078	0,078	0,068	0,042	0,002
Хлорбензол	90	1,451	0,442	0,052	0,018	0,001	0,001	0,081	0,054	0,042	0,034	0,001
	95	1,449	0,446	0,058	0,022	0,001	0,001	0,121	0,062	0,054	0,061	0,003
	100	1,462	0,450	0,042	0,021	0,002	0,001	0,114	0,064	0,072	0,042	0,002
Четыреххлористый углерод	90	1,421	0,466	0,038	0,128	Не определяли		0,140	0,116	0,082	0,028	0,001
Без растворителя	90	1,111	0,781	0,066	0,102	0,048	0,012	0,141	0,092	0,096	0,011	0,002
	135	0,903	0,801	0,242	0,014	0,024	0,087	0,195	0,143	0,082	0,019	0,002

Таблица 62. **Кинетические параметры термического разложения простых пероксиэфиров $(CH_3)_3C—OO—CH_2OR$**

R	Температура, °С	$k \cdot 10^3$, мин$^{-1}$	$E_{акт}$, кДж/моль	lg A (A в с$^{-1}$)	ΔS, Дж/(К·моль)
CH_3	110	1,68	165,0	18,1	98,6
	120	7,05			
	130	26,90			
C_3H_7-*н*	110	3,02	161,0	17,8	92,9
	120	11,20			
	130	41,80			
C_3H_7-*изо*	110	3,74	152,9	16,5	69,4
	120	13,00			
	130	41,80			
CH_2=CH—CH_2	110	3,07	157,5	17,3	83,2
	120	11,20			
	130	37,90			
C_6H_{11}-цикло	110	4,28	148,5	16,3	64,0
	120	15,90			
	130	56,00			

стабильность уменьшается с увеличением объема и в соответствии с ∇^*-константой алкильного заместителя. Большие значения предэкспоненциального множителя A и энтропии ΔS свидетельствуют в пользу гомолитического разрыва перекисной связи О—О:

$$(CH_3)_3C—OO—CH_2OR \longrightarrow (CH_3)_3CO\cdot + \cdot OCH_2OR$$

На гомолитическое разложение указывают также продукты разложения, например, *н*-пропилового эфира оксиметил-*трет*-бутилперекиси в кумоле при 130 °С [63] (в моль на 1 моль эфира):

трет-Бутиловый спирт	0,85	Метан	0,08
Пропилформиат	0,67	Ацетон	0,09
Дикумил	0,53	Пропаналь	0,01
н-Пропиловый спирт	0,23	Окись углерода	0,01

Наблюдается почти полный баланс по *трет*-бутоксильным радикалам, которые, реагируя с кумолом, дают *трет*-бутиловый спирт. Разлагаясь, они дают ацетон и метильные радикалы, отрывающие атомы водорода от молекулы кумола с образованием метана. *н*-Пропоксиметоксильные радикалы, по-видимому, склонны к реакциям вторичного разложения

$$н\text{-}C_3H_7O—CH_2O\cdot \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow HCOO—C_3H_7\text{-}н + H\cdot \\ \longrightarrow н\text{-}C_3H_7O\cdot + HCHO \end{cases}$$

а *н*-пропоксирадикалы отнимают водород от молекулы растворителя, образуя *н*-пропиловый спирт.

Введение в α-положение молекулы перекисного эфира метильной группы не изменяет механизм его разложения. Например, α-пропоксиэтоксильный радикал, образующийся при разложении α-пропоксиэтил-*трет*-бутилперекиси, преимущественно разлагается по С—С-связи с образованием пропилформиата и метильного радикала, дающего метан за счет реакции с растворителем:

$$(CH_3)_3C—OO—\underset{\displaystyle OC_3H_7\text{-}н}{\underset{|}{CH}}—CH_3 \xrightarrow[-(CH_3)_3CO\cdot]{} \cdot\underset{\displaystyle OC_3H_7\text{-}н}{\underset{|}{OCH}}—CH_3 \longrightarrow HOOC—C_3H_7\text{-}н + CH_3\cdot \xrightarrow[-R\cdot]{+RH} CH_4$$

Одним из основных продуктов разложения α-пропоксиэтил-*трет*-бутилперекиси в кумоле при 130 °С является пропилформиат (в моль на 1 моль перекиси):

трет-Бутиловый спирт	0,84	Пропилацетат	0,22
Пропилформиат	0,72	Ацетон	0,14
Дикумил	0,59	*н*-Пропиловый спирт	0,06
Метан	0,47	Ацетальдегид	0,03

Исходя из такого состава продуктов разложения, можно предположить также возможность разрыва С—Н- и С—О-связей.

При термическом разложении этокси-*трет*-бутилперокси(3-циклогексенил)метана и этокси-*трет*-бутилперокси(3,4-эпоксициклогексил)метана в органических растворителях наряду с указанными ранее превращениями алкоксиалкоксильных радикалов предполагается возможность генерирования из них этильных радикалов [64]:

$$\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{RCHO}}\cdot \longrightarrow \cdot C_2H_5 + RCOOH$$

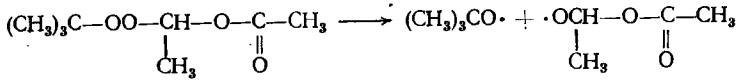
Термическое разложение сложных эфиров пероксиспиртов (термически достаточно стабильных соединений). Разложение акрилата, метакрилата, ацетата и пропионата *трет*-бутилпероксиметанола в кумоле (концентрация перекисного соединения 0,008—0,013 моль/л) описывается уравнением первого порядка и идет с энергией активации, равной 158,0—165,5 кДж/моль (табл. 63) [51, с. 293—296].

Скорость термического разложения сложных эфиров увеличивается с уменьшением электроотрицательности ацильного остатка и коррелирует с pK соответствующей кислоты. Значения ρ в уравнении Гаммета—Тафта для данной реакционной серии равны примерно 0,03. Большие значения предэкспоненциального множителя и энтропии, а также малые значения ρ свидетельствуют о радикальном механизме разложения сложных эфиров пероксиспир-

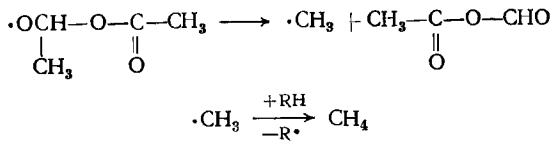
Таблица 63. **Кинетические параметры термического разложения сложных эфиров *трет*-бутилпероксиметанола $(CH_3)_3C—OO—CH_2O—COR$**

R	Температура, °С	k, мин$^{-1}$	$E_{акт}$, кДж/моль	ΔS, Дж/(К·моль)	$\lg A$ (A в с$^{-1}$)	pK
CH_3	120	0,00214	160,2	94,5	17,85	4,74
	130	0,00841				
	140	0,0260				
$CH_3—CH_2$	120	0,0025	158,1	92,0	17,74	4,87
	130	0,0101				
	140	0,0312				
$CH_2=CH$	120	0,00162	165,6	112,0	10,68	4,26
	130	0,00572				
	140	0,0208				
$CH_2=C(CH_3)$	120	0,00183	164,0	92,5	17,75	4,32
	130	0,00678				
	140	0,0238				
	150	0,283				

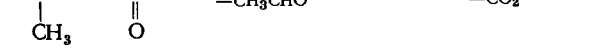
тов. Гомолитический разрыв О—О-связи приводит к образованию *трет*-бутоксильного и α-ацетоксиэтоксильиого радикалов:



Реакция *трет*-бутоксильного радикала с органическим растворителем (например, с кумолом при 130 °С) приводит к *трет*-бутиловому спирту (получено 0,82 моль на 1 моль сложного эфира); идет также β-разложение, приводящее к ацетону (0,14 моль/моль). В продуктах разложения обнаружен и метан (0,525 моль/моль). Можно предположить, что часть метана (0,14 моль) получается из метильных радикалов, образующихся при разложении *трет*-бутоксильных радикалов; основное же количество метана получается из метильных радикалов, образующихся при β-разложении α-ацетоксиэтоксильного радикала:



В продуктах разложения содержится и двуокись углерода (0,12 моль/моль); это позволяет предположить β-разложение с образованием легко декарбоксилируемых ацетатных радикалов:

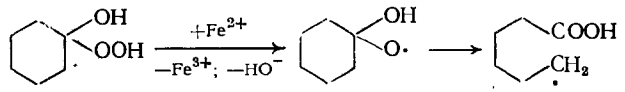


Высокая термическая стабильность сложных эфиров пероксиспиртов и склонность к гомолитическому разложению делают возможным их использование в высокотемпературных радикальных процессах.

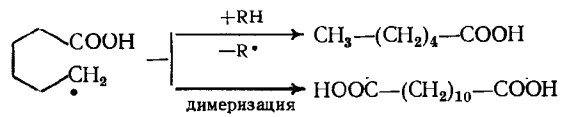
РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСЕЙ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Пероксиспирты и α-оксигидроперекиси являются наиболее доступными перекисными соединениями, поэтому использование их в окислительно-восстановительных реакциях представляет практический интерес.

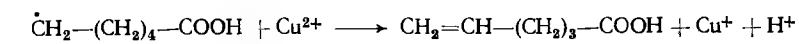
При взаимодействии оксиметилперекиси и оксиметилгидроперекиси с сульфатом двухвалентного железа образуются формальдегид и муравьиная кислота. В случае взаимодействия α-оксициклогексилгидроперекиси с ионами двухвалентного железа в образующемся оксиалкоксильном радикале разрывается углерод-углеродная связь в цикле. Образуется карбоксиалкильный радикал



который димеризуется или отрывает атом водорода от молекулы растворителя [65, 66]. В растворителе, легко отдающем водород (метиловый спирт, диоксан), образуется монокарбоновая кислота, тогда как в бензоле повышается выход дикарбоновой кислоты:



Вступая с ионами меди в реакции с переносом электрона, карбоксиалкильный радикал дает непредельную кислоту [67]:



Введение заместителей в исходную α-оксигидроперекись позволяет получать замещенные карбоновые кислоты [68].

Образующиеся из α-оксигидроперекисей радикалы присоединяются по двойной углерод-углеродной связи [69] и вступают в другие реакции [70].

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСЕЙ

Из гидроксилсодержащих перекисей наибольшее промышленное применение находят ди(1-оксициклогексил)перекись и диокси-2,2,2-трихлорэтилперекись.

Ди(1-оксициклогексил)перекись представляет собой белый кристаллический продукт; т. пл. 68—70 °С; $O_{акт}$ = 6,9%. Термическое разложение этой перекиси в диметилфталате (концентрация перекиси 0,2 г-экв/л) при 120 °С идет с меньшей скоростью, чем в случае других ди(1-оксициклогексил)перекисей (4,4′-диметил-, 3,3′-диметил- и 2,2′-диметил-). В присутствии ионов кобальта разложение ускоряется [21] (табл. 64).

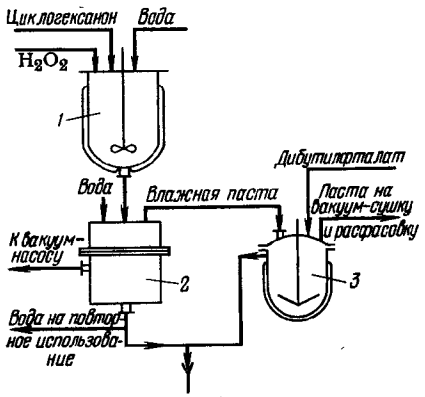


Рис. 24. Технологическая схема получения ди(1-оксициклогексил)перекиси:
1 — реактор; *2* — фильтр; *3* — смеситель.

Такие особенности в поведении ди(1-оксициклогексил)перекиси, как бóльшая стабильность при хранении и высокая активность в присутствии ионов Co^{2+}, открывают возможности применения ее для отверждения, например, полиэфиров и в других процессах.

Ди(1-оксициклогексил)перекись получают взаимодействием циклогексанона с перекисью водорода; тепловой эффект реакции 14,6 кДж/моль.

На рис. 24 показана принципиальная схема получения перекиси в виде пасты (среда — дибутилфталат). Основные показатели технологического процесса даны ниже:

Стадия синтеза в реакторе *1*	
Мольное соотношение H_2O_2 : кетон	1:2
pH среды	7
Температура, °С	20
Продолжительность синтеза, ч	10—12
Начальная концентрация H_2O в водной фазе, % (масс.)	6—10
Фильтрование и промывка перекиси (в ап. *2*), смешение с дибутилфталатом (в ап. *3*)	
Температура, °С	20
Перепад давления на фильтре, гПа	26,6
pH последних промывных вод	6—7
Ориентировочное количество воды на промывку, масс. ч. на 1 масс. ч. исходного кетона	2—3
$O_{акт}$ в пасте после промывки, % (масс.), не менее	3,0
Сушка пасты в вакууме	
Остаточное давление, гПа	40±5
Температура, °С	30±2
Продолжительность сушки, ч	20
$O_{акт}$ в готовом продукте, % (масс.)	4,0±0,2

Диокси-2,2,2-трихлорэтилперекись — белый порошок, плавящийся при 115 °С. Содержание активного кислорода в

Таблица 64. Эффективные константы скоростей термического разложения ди(1-оксициклогексил)перекиси в отсутствие металла (k_1) и в присутствии ионов Co^{2+} (k_2)

Перекись	k_1, $ч^{-1}$ при 120 °С	k_1, $ч^{-1}$ при 145 °С	k_2, л·моль/ч
1,1′-Диоксициклогексила	0,07	0,37	170
1,1′-Диокси-4,4′-диметилдициклогексила	0,08	0,30	160
1,1′-Диокси-3,3-диметилдициклогексила	0,07	0,31	155
1,1′-Диокси-2,2-диметилдициклогексила	0,29	0,56	78

сырой промытой перекиси 3,5—4,5% (масс.). Эффективные константы скорости термического разложения этой перекиси в кумоле равны:

Температура, °С	90	95	100	110
$k \cdot 10^2$, $мин^{-1}$	0,52	0,80	1,43	2,80

Энергия активации термического разложения равна 117,5 кДж/моль. Перекись не взрывает при ударе и трении на открытом пламени.

Диокси-2,2,2-трихлорэтилперекись получают взаимодействием хлораля с окислительной смесью, приготовленной из 30%-ной перекиси водорода и 102—106%-ного олеума [71]. Процесс состоит из стадий синтеза, фильтрования, промывки и сушки (рис. 25). В реакторе *3* приготавливают раствор хлораля в четыреххлористом углероде и туда при перемешивании из реактора *2* постепен-

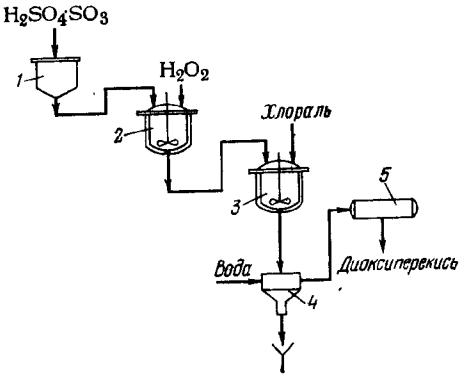


Рис. 25. Технологическая схема получения диокси-2,2,2-трихлорэтилперекиси:
1 — мерник; *2*, *3* — реакторы; *4* — фильтр-воронка; *5* — вакуум-сушилка.

но приливают окислительную смесь; количество смеси контролируют стеклянным ротаметром РС-5 в зависимости от температурного режима реакции. Температуру поддерживают в пределах 5—12 °С. По окончании подачи окислительной смеси перемешивают реакционную массу и выдерживают при этой температуре в течение 40—45 мин.

Выпавшие кристаллы перекиси отфильтровывают на фильтр-воронке *4* в вакууме, создаваемом насосом. В качестве фильтрующего элемента используется хлориновая ткань. Фильтрат отстаивают до разделения на 85%-ную серную кислоту и четыреххлористый углерод. Кристаллы диокси-2,2,2-трихлорэтилперекиси промывают охлажденной водой на фильтре-воронке при перемешивании. Промывные воды направляют в нейтрализатор.

Промытую перекись подвергают вакуум-сушке в аппарате *5*. Получают диоксиперекись с выходом 75%; т. пл. 115 °С; $О_{акт}$ не ниже 3,5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rieche A., Hitz F.,* Ber., 1929, B. 62, S. 2458—2474.
2. *Rieche A.,* Chem. Ber., 1930, B. 638, S. 2642—2653.
3. *Dickey F. H., e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1432—1434; *Назарова З. Ф. и др.,* Ж. орг. хим., 1966, т. 2, с. 1052—1054.
4. Пат. США 2455569 (1948); С. А., v. 43, P2629.
5. Бельг. пат. 660135 (1965); С. А., v. 63, 17903.
6. *Забурдяева С. Н.,* канд. дисс., Горький, Гос. университет. 1971.
7. *Козлов Е. М. и др.,* Ж. орг. хим., 1969, т. 5, с. 427—432.
8. *Eggersglüss W.,* Organishe Peroxyde, Verlag Chemie. Weinheim/Bergstr., 1951. 88 S.
9. *Durham L., Wurster C., Mosher H.,* J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 332—337.
10. *Смолян З. С. и др.,* Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 1414—1416.
11. *Ольдекоп Ю. А., Боресневич А. Б.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1976, № 3, с. 18—83.
12. *Ольдекоп Ю. А., Мосейчук К. Л., Исханян А. П.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1975, № 1, с. 117—1119.
13. *Ольдекоп Ю. А., Мосейчук К. Л., Исханян А. П.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1976, № 2, с. 105—108.
14. Шестая Всесоюзная конференция по химии органических перекисных соединений. Под ред. Р. В. Кучера. Донецк, 1976. 160 с.
15. *Barusch M. B., Paync J.,* J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1987—1988.
16. *Шрейберт А. И., Бакланов А. В.,* авт. свид. № 476250 (1973); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 25.
17. *Шрейберт А. И. и др.,* Ж. орг. хим., т. 4, с. 1190—1194; *Рахимов А. И., Чепуркин В. В.,* Ж. орг. хим., 1978, т. 14, с. 204.
18. *Kharasch M., Sosnovsky G.,* J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 1322.
19. *Рахимов А. И., Чапуркин В. В.,* авт. свид. № 505635 (1975); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1976, № 9.
20. *Milas N. A., e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 2430—2432.
21. *Нестеров А. Ф.,* канд. дисс., Новокуйбышевский Филиал НИИСС. 1974.
22. *Milas N. A. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 222—226.
23. *Rieche A., Meister R.,* Ber., 1935, B. 68, S. 1465—1473.
24. *Treibs W.,* Ber., 1939, B. 72, S. 1194—1199.
25. *Bunton C. A., Jones H. O.,* J. Chem. Soc., 1949, v. 163, p. 444—447.
26. *Friess S. S., Soloway H.,* J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3968—3972.
27. Научные труды Волгоградского политехнического ин-та. Волгоград, Нижне-Волжское книжное изд. 1967. 903 с.
28. *Антоновский В. А., Терентьев В. А.,* Ж. физ. хим., 1965, т. 39, с. 621—627, 2901—2905; Ж. орг. хим., 1967, т. 3, с. 1011—1015.
29. *Сыркин Я. К., Моисеев И. И.,* Усп. хим., 1960, т. 29, с. 425—469.
30. *Шрейберт А. И., Самойлов В. М., Литинский А. О.,* Ж. физ. хим., 1972, т. 46 № 10, с. 2527—2529.
31. *Brown N. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1578—1581.
32. *Зеликман Е. С. и др.,* «Нефтехимия», т. 16, № 5, с. 762—766.
33. Химия и химическая технология. Труды Волгоградского политехнического ин-та. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград. 1968. 489 с.
34. Химия и химическая технология. Труды Волгоградского политехнического ин-та. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград. 1970. 506 с.
35. *Брель А. К. и др.,* авт. свид. № 468917 (1974); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 16.
36. *Маненко О. М. и др.,* авт. свид. № 178375 (1966); РЖхим, 1967, 16Ж51.
37. *Козлов Е. М., Шрейберт А. И., Хардин А. П.,* Ж. орг. хим., 1967, т. 3, с. 427.
38. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Под ред. Н. М. Эмануэля и др. М., «Химия», 1969. 494 с.
39. *Шрейберт А. И. и др.,* авт. свид. № 201406 (1967); Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1967, № 18.
40. *Иванчев С. С., Кузнецов В. И.,* авт. свид. № 451687 (1974); РЖхим, 1976, 8Н30П; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1974, № 44.
41. *Бакланов А. В. и др.,* авт. свид. № 362007 (1971); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 2.
42. *Курдюков А. М., Шрейберт А. И.,* Ж. орг. хим., 1967, т. 3, с. 596.
43. *Курдюков А. М., Шрейберт А. И., Мойсак И. Е.,* авт. свид. № 189412 (1966); Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1966, № 24.
44. *Шрейберт А. И., Литинский А. О.,* Ж. физ. хим., 1972, т. 46, с. 2897—2899.
45. *Литинский А. О., Шрейберт А. И.,* Ж. физ. хим., 1974, т. 48, с. 1563—1564.
46. *Рахимов А. И., Тихонова Е. Г.,* Ж. орг. хим., 1976, т. 12, с. 46—52.
47. *Шрейберт А. И., Тихонова Е. Г.,* авт. свид. № 467062 (1975); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 14.
48. *Навроцкий В. А. и др.,* авт. свид. № 384816 (1971); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 25.
49. *Шрейберт Т. Ф. и др.,* авт. свид. № 276057 (1969); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1970, № 23.
50. *Шрейберт Т. Ф. и др.,* авт. свид. № 371204 (1970); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 12.
51. Химия и химическая технология. Труды Волгоградского политехнического ин-та. Волгоград. 1971. 505 с.
52. *Рахимова Т. Ф. и др.* В кн.: Химия полиэдранов. Волгоград. Нижне-Волжское книжное изд. 1976. 58 с.
53. *Шрейберт Т. Ф. и др.,* авт. свид. № 468911 (1974); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 16.
54. *Рахимова Т. Ф., Момутова Н.* В кн.: Функциональные органические соединения и полимеры. Волгоград. 1978, с. 58.
55. *Hiddel U., Becker E. D.,* Spektrochim. acta., 1957, v. 10, p. 70—84.
56. *Rieche A.,* Angew. Chem., 1961, B. 73, S. 57—58.
57. *Dunicz B. L. e. a.,* Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, p. 1210—1213.
58. *Criegel R. e. a.,* Liebig Ann. Chem., 1949, B. 567, S. 7—21.
59. *Кириллов А. И.,* Ж. орг. хим., 1967, т. 3, с. 325—330.
60. Функциональные органические соединения и полимеры. Труды Волгоградского политехнического ин-та. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград. Волгоградское книжное изд. 1973. 189 с.
61. *Кириллов А. И.,* Ж. орг. хим., 1966, т. 2, с. 1048—1052.
62. *Durham L., Masher H.,* J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 332—337.
63. *Навроцкий В. А.,* канд. дисс., Волгоград. Политехнический ин-т; *Рахимов А. И.* В кн.: Органическая химия и технология органических веществ. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М., «Наука», 1974, с. 16—18.
64. *Туровский А. А. и др.,* Ж. орг. хим., 1976, т. 12, с. 1401—1407.
65. *Kharasch M., Sosnovsky G.,* J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 1322—1328.
66. *Milas N. A., Surgenor,* J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, p. 205—207.
67. *De La Mare H. E. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 1437—1449.
68. *Minisci F.,* Gazz. chim. ital., 1959, v. 89, p. 1910—1921.
69. *Caffmann D. D., Cripps H. N.,* J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2880—2882.
70. *Богуславская Л. И.,* Усп. хям., 1965, т. 34, с. 1199—1226.
71. *Шрейберт А. И., Попова А. А., Хардин А. П.,* авт. свид. № 179308 (1965); Бюлл. изобр. и товарн. знаков, 1966, № 5.

ГЛАВА 8

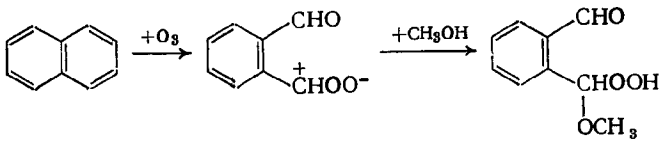
АЛЬДЕГИДО- И КЕТОПЕРЕКИСИ

Перекисные соединения с карбонильной группой получают в промышленном масштабе. Они, безусловно, представляют интерес из-за возможности вступать в реакции с сохранением О—О-связи и подвергаться гомолитическому разложению.

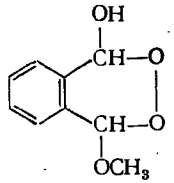
МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛЬДЕГИДО- И КЕТОПЕРЕКИСЕЙ

Гидроперекиси и перекиси, содержащие альдегидную или кетогруппу, образуются при окислении и озонировании углеводородов, при взаимодействии гидроперекисей с кетоспиртами и непредельными кетонами.

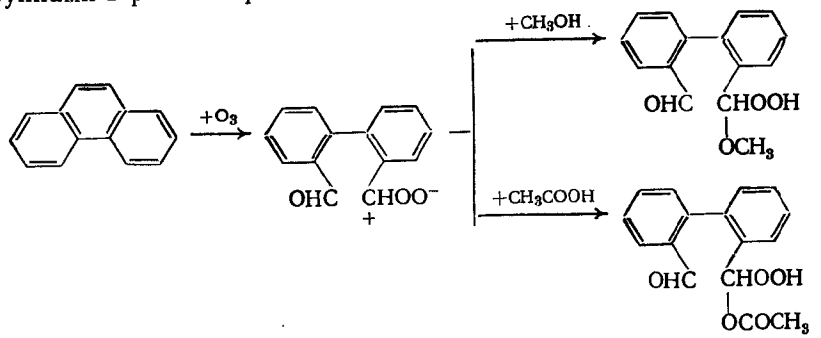
При озонировании нафталина в метиловом спирте при —70 °С образуется альдегидогидроперекись [1]:



В этой перекиси гидроперекисная группа находится в *орто*-положении к альдегидной и легко присоединяется к ней, давая циклическую оксиперекись:

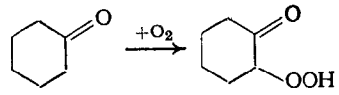


При озонировании фенантрена в уксусной кислоте или метиловом спирте образуются перекиси с альдегидной и гидроперекисной группами в разных ароматических кольцах [2—4]:



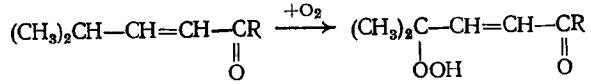
Эти альдегидогидроперекиси обнаружены ниже 0 °С; они легко превращаются в стабильные метоксиперекиси.

Окисление кетонов молекулярным кислородом приводит к кетогидроперекисям. Простейшая кетогидроперекись обнаружена при окислении циклогексанона в присутствии соли марганца [5]:



Выход перекиси составляет 1—2%. Вакуумной перегонкой концентрацию гидроперекиси повышают до 10%.

Кетогидроперекиси являются единственными продуктами реакции в случае непредельных кетонов с третичным атомом углерода в α-положении к двойной связи [6, 7]:



R — CH_3, C_2H_5 или C_4H_9

Кетогидроперекиси являются основными продуктами окисления изобутилиденацетофенона или его гомологов [8—10]:

Окисление α,β-ненасыщенных кетонов кислородом при 20—50 °С в отсутствие инициаторов идет с небольшой скоростью. Заметное поглощение кислорода наблюдается лишь в присутствии органических солей металлов переменной валентности (табл. 65). Формиаты, ацетаты, бутираты, стеараты и резинаты марганца и кобальта не вызывают разложения кетогидроперекисей при малой и средней глубине окисления кетона. Наибольшая глубина окисле-

Таблица 65. **Сравнительная активность катализатора ($N_{макс}$) и количество кетогидроперекиси, образовавшейся при окислении изобутилиденацетофенона при 30 °С**

Катализатор (0,05% масс.)	$N_{макс}\cdot10^3$, моль O_2/(л·мин)	Степень окисления кетона, %	Содержание кетогидроперекиси, %	Катализатор (0,05% масс.)	$N_{макс}\cdot10^3$, моль O_2/(л·мин)	Степень окисления кетона, %	Содержание кетогидроперекиси, %
Соли марганца				Соли кобальта			
формиат	2,0	6,2	6,3	формиат	0,9	3,6	3,6
ацетат	3,8	13,5	13,5	ацетат	2,2	8,3	8,1
бутират	5,4	20,9	20,7	бутират	3,3	17,1	16,7
стеарат	5,2	19,4	19,5	стеарат	4,0	15,5	15,5
резинат	5,5	22,1	22,2	резинат	5,3	21,6	21,1
ацетил-ацетонат*	9,0	27,2	21,5	ацетил-ацетонат*	3,2	7,4	5,2

* В количестве 0,1% (масс.).

Таблица 66. **4-Гидроперокси-4-метил-1-арил-2-пентеноны-1**

$$\mathrm{Ar}\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-\underset{\underset{OOH}{|}}{C}(CH_3)_2$$

Ar	Выход кетогидроперекиси, %	Т. пл., °С (в смеси бензол + гексан)	n_D^{20}
C_6H_5	65	—	1,5595
4-CH_3—C_6H_4	69	43,5—44,0	—
4-C_2H_5—C_6H_4	61	—	1,5555
4-$(CH_3)_2CH$—C_6H_4	66	48—49	1,5502
4-CH_3O—C_6H_4	65	73,5—74,0	—
4-C_2H_5O—C_6H_4	88	100—100,5	—
4-ClC_6H_4	65	54,0—54,5	—
4-BrC_6H_4	66	23—30	1,5785
3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$	60	80,0—80,5	—
2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$	70	71,0—71,5	—
2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$	54	—	1,5493
2,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$	70	67,5—68,0	—
3-CH_3-4-$CH_3OC_6H_3$	87	81,0—81,5	—
2-CH_3O-5-ClC_6H_3	62	97,5—98,0	—
1-$C_{10}H_7$	52	86,5—87,0	—
2-$C_{10}H_7$	63	87,5—88,0	—

ния и максимальный выход кетогидроперекиси достигаются при использовании резината марганца. Предполагают, что в мягких условиях окисления, когда разложение кетогидроперекиси практически отсутствует, свободные радикалы возникают в результате непосредственного взаимодействия органической соли с окисляемым кетоном и кислородом.

γ-Гидроперекиси α,β-непредельных кетонов (табл. 66) представляют собой довольно стабильные соединения, сохраняющиеся при 0—5 °С без заметного разложения в течение нескольких лет. В большинстве — это кристаллические вещества, невзрывоопасные даже при температурах, намного превышающих температуру их плавления.

Кетогидроперекись образуется как промежуточный продукт при реакции окиси мезитила с перекисью водорода [11]:

$$(CH_3)_3C=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{+H_2O_2} (CH_3)_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

В условиях реакции эта кетогидроперекись циклизуется в 3-окси-3,5,5-триметил-1,2-диоксолан:

$$(CH_3)_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C\begin{matrix}CH_2\\ \diagup\ \diagdown\\ OO\end{matrix}\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_3$$

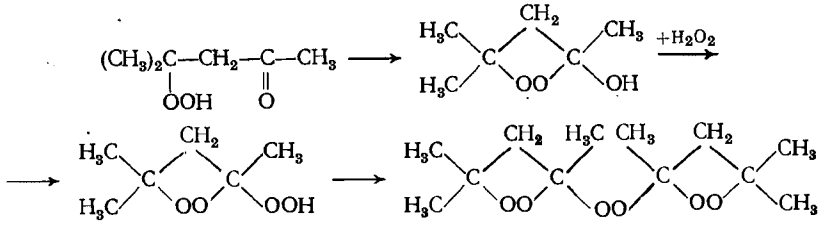
4-Метил-4-гидропероксипентанон-2 был синтезирован при взаимодействии перекиси водорода с диацетоновым спиртом в присутствии 70%-ной H_2SO_4 при минус 10 — минус 5 °С:

$$(CH_3)_2-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{+H_2O_2} (CH_3)_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Выход кетогидроперекиси 31%. Это — жидкость; т. кип. 52—53 °С (при 11,9 гПа); $d_4^{20}=0{,}9950$; $n_D^{20}=1{,}4215$. Кетогидроперекись хорошо растворима в воде. В кислой среде она реагирует с перекисью водорода, образуя циклическую триперекись [11]:

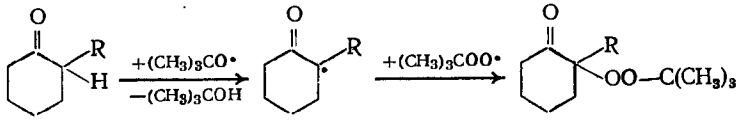
$$(CH_3)_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow \begin{matrix}H_3C\\ H_3C\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}CH_2\\ \diagup\ \diagdown\\ OO\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ OH\end{matrix} \xrightarrow{+H_2O_2}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}H_3C\\ H_3C\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}CH_2\\ \diagup\ \diagdown\\ OO\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ OOH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}H_3C\\ H_3C\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}CH_2\\ \diagup\ \diagdown\\ OO\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}H_3C\\ \diagup\ \diagdown\\ OO\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\ \diagdown\\ OO\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}CH_2\\ \diagdown\\ CH_3\end{matrix}$$



В щелочной среде из этой кетогидроперекиси получен 3-окси-3,5,5-триметил-1,2-диоксолан.

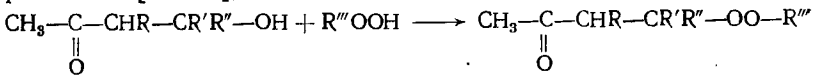
Кетоперекиси образуются по реакции алкилпероксирадикалов с циклическими кетонами [13]:



R—H или CH_3

Реакцию проводят в присутствии солей меди, кобальта или марганца. Выход, например, 2-*трет*-бутилпероксициклогексанона невысок — 20%, что объясняется его малой стабильностью. Более стабильный 2-метил-2-*трет*-бутилпероксициклогексанон получен с выходом 90%.

Кетоперекиси получают взаимодействием кетоспиртов с гидроперекисями [12, 14]:



R — H, CH_3 или C_3H_7; R′ — H или CH_3;
R″ — H, CH_3 или C_2H_5; R‴ — $C(CH_3)_3$ или $C(CH_3)_2C_6H_5$

Реакцию проводят в 70%-ной или 50%-ной серной кислоте [12, 14]. В смесь реагентов вводят кислоту при минус 10—минус 5 °С в течение 2 ч и выдерживают смесь 3 ч при этой температуре [12]. Реакцию можно вести в присутствии каталитических количеств серной кислоты, но при 20—25 °С [14]. В табл. 67 приведены выход и константы полученных *трет*-бутил(кумил)пероксикетонов.

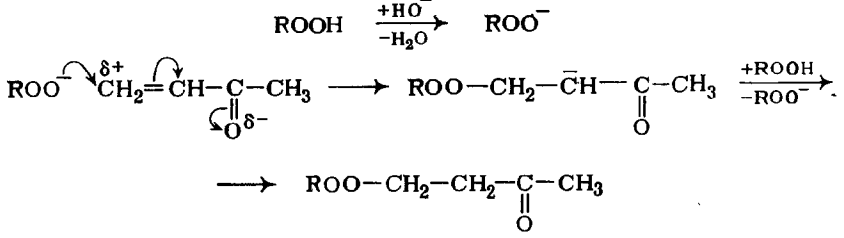
Таблица 67. *трет*-Бутил(кумил)пероксикетоны, полученные на основе кетоспиртов

$CH_3—CO—CHR—CR'R''—OOR'''$

R	R′	R″	R‴	Выход кетоперекисей, %	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
H	CH_3	CH_3	$(CH_3)_3C$	32	43—44 (при 2,66 гПа)	1,4210	0,9313	[12]
				35	39(0,66 гПа)	1,4200	0,9104	[14]*
H	CH_3	CH_3	$C_6H_5(CH_3)_2C$	80	55—56 (2,66 гПа); Т. пл. 29 °С	1,5100	1,0391	[12]
				56				
H	H	H	$(CH_3)_3C$	12	42—44(0,39 Па)	1,4300	0,9120	[15]

* Очистка с помощью адсорбционной хроматографии на Al_2O_3 (2-ой степени активности в системе гексан : диэтиловый эфир = 7 : 3 и последующая препаративная тонкослойная хроматография.

При реакции непредельных кетонов с гидроперекисями получаются кетоперекиси с высоким выходом [16—18]. Реакцию катализируют основаниями [16, 17] или кислотами [18]. Примером основнокаталитического присоединения является взаимодействие *трет*-бутил- или кумилгидроперекиси с метилвинилкетоном:



В смесь 90 ммоль гидроперекиси, 0,6 мл воды и 0,6 мл 40%-ного едкого кали приливают при перемешивании 20 ммоль метилвинилкетона. Реакцию проводят при —5 °С; наблюдают повышение температуры на 5—8 °С. После 2—3 ч перемешивания проводят экстракцию метиленхлоридом, сушат органический слой сульфатом магния и после удаления растворителя очищают перекись методом адсорбционной хроматографии.

Выход 4-*трет*-бутилпероксипентанона-2 равен 37,7%; $n_D^{20}=1{,}4748$. Выход 4-кумилпероксипентаноиа-2 равен 28,9%; $n_D^{20}=1{,}5227$.

Присоединение гидроперекисей к непредельным кетонам (алифатическим и алициклическим), катализированное кислотой (70%-ная H_2SO_4), проводят в растворителе (гексан) при комнатной температуре [17]. В табл. 68 представлены соединения, полученные данным методом. Как видно из таблицы, константы 4-*трет*-бутилперокси-4-метилпентанона-2, полученного на основе окиси мезитила, существенно отличаются от цифр, приведенных для этого же соединения в табл. 67, что, по-видимому, связано с трудностью очистки кетоперекисей обычными методами.

Предполагают [18], что в случае катализа и основанием и кислотой нуклеофильная атака направлена на двойную углерод-углеродную связь в молекуле гидроперекиси. Роль кислоты заключается в активировании исходного кетона:

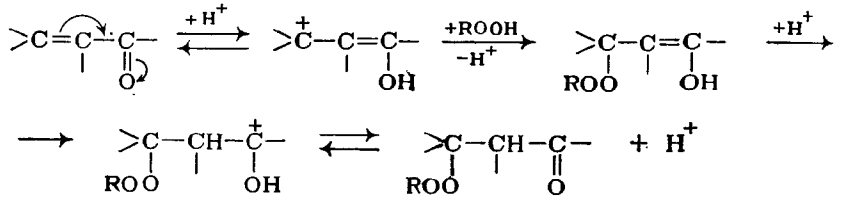


Таблица 68. *трет*-Бутилпероксикетоны, полученные на основе непредельных кетонов при катализе серной кислотой

Исходный кетон	Исходная гидроперекись	Полученная кетоперекись*	Выход, %	Т. кип., °С	n_D^{25}	d_4^{25}
	$(CH_3)_3COOH$		64,4	55 (при 0,92 гПа)	1,4288	0,9370
	$(CH_3)_3COOH$		—	78—79 (19,5 гПа)	1,4494	0,9950
	$(CH_3)_3COOH$		Теоретический**	65—67 (1,33 гПа)	1,4450	—

* Получены также *трет*-амил- и кумилперекиси, но не указан выход и константы.
** Дан выход перекиси, не очищенной перегонкой.

Интересен синтез дикетоперекиси из диацетонового спирта и перекиси водорода в кислой среде [12]:

Дикетоперекись получена с выходом 10%. Т. кип. 35—37 °С при 12,1 гПа; $n_D^{20} = 1{,}4350$; $d_4^{20} = 0{,}9815$.

РЕАКЦИИ КЕТОПЕРЕКИСЕЙ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С СОХРАНЕНИЕМ О—О-СВЯЗИ

Кетогидроперекиси и кетоперекиси вступают в различные реакции по карбонильной группе, характерные для незамещенных кетонов.

Реакция с гидроксиламином идет по схеме [19, 20]:

К смеси 0,05 моль кетоперекиси и 0,08 моль солянокислого гидроксиламина, растворенных в 10 мл воды, при перемешивании в течение 30 мин добавляют раствор 0,05 моль едкого натра в 10 мл воды. Температура при этом не должна превышать 30 °С. После прибавления щелочи реакционную смесь перемешивают в течение 3 ч при 20 °С. Затем органический слой отделяют, дважды промывают водой и сушат безводным сульфатом натрия. Очистку проводят методом адсорбционной хроматографии на колонке (носитель — окись алюминия) высотой 35 см. Выход кетоксимов составляет 50—65%.

В табл. 69 представлены константы синтезированных таким образом β-*трет*-бутилпероксикетоксимов.

При взаимодействии кетогидроперекисей с 2,4-динитрофенилгидразином получены 2,4-динитрофенилгидразоны кетогидроперекисей [21]:

Таблица 69. β-*трет*-Бутилпероксикетоксимы

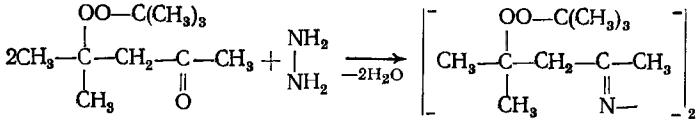
$CH_3—C(=NOH)—CHR—CR'R''—OO—C(CH_3)_3$

R	R′	R″	n_D^{20}	d_4^{20}	R_f^*
H	CH_3	CH_3	1,4491	0,9645	0,48
H	H	CH_3	1,4433	0,9669	0,45
CH_3	H	CH_3	1,4561	0,9781	0,46
C_3H_7	H	CH_3	1,4555	0,9567	0,43
CH_3	H	H	1,4400	0,9620	0,46

* Для системы диэтиловый эфир : петролейный эфир = 7 : 3 (адсорбент — окись алюминия).

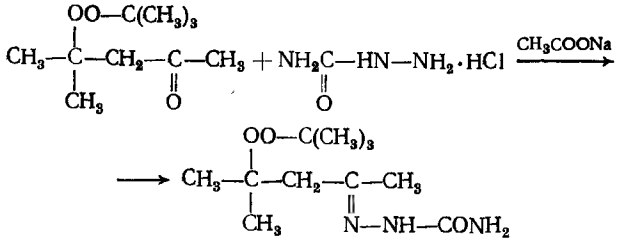
2,4-Динитрофенилгидразоны кетогидроперекисей (табл. 70) представляют собой ярко-красные иглы, легко кристаллизующиеся из смеси хлороформа и метилового спирта.

При взаимодействии 4-*трет*-бутилперокси-4-метилпентанона-2 с гидразином получен азин с 80%-ным выходом [15]:



Это — желтая жидкость; т. кип. 95—98 °С при 2,66 гПа; n_D^{20} = =1,4575; d_4^{26} =0,9316.

При реакции 4-*трет*-бутилперокси-4-метилпентанона-2 с семикарбазидом получен семикарбазон:



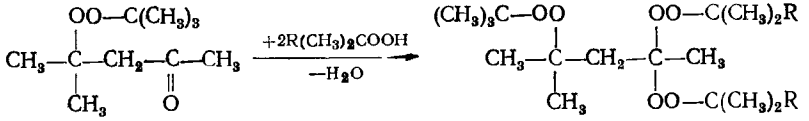
Реакцию проводят так [15]: 0,94 г (0,005 моль) кетоперекиси растворяют в 7 мл этилового спирта, добавляют воду до появления мути, которую устраняют, добавляя еще 2 мл спирта. К полученному раствору добавляют 0,65 г (0,006 моль) солянокислого семикарбазида и 1 г (0,01 моль) ацетата натрия. Смесь энергично встряхивают до появления мелких белых кристаллов. Для завершения реакции смесь выдерживают 1 ч при 50 °С. После удаления растворителя (в вакууме) осадок промывают водой и перекристаллизовывают из спирта. Получено 0,73 г (60%) белых кристаллов семикарбазона с т. пл. 149—150 °С.

Таблица 70. 2,4-Динитрофенилгидразоны кетогидроперекисей

$ArC(=N—NH—C_6H_3(NO_2)_2)—CH=CH—C(CH_3)_2OOH$

Ar	Т. пл., °С	Ar	Т. пл., °С
C_6H_5	146—147	4-$C_2H_5O—C_6H_4$	165—165,5
4-$CH_3—C_6H_4$	156,0—156,5	4-ClC_6H_4	171—172
4-$C_2H_5—C_6H_4$	152—153	4-BrC_6H_4	156—156,5
4-$(CH_3)_2CH—C_6H_4$	158—159	3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$	184—185
4-$CH_3O—C_6H_4$	170—170,5	2-$C_{10}H_7$	161—161,5

Реакции кетоперекисей с гидроперекисями приводят к диперокси кеталям [15]:



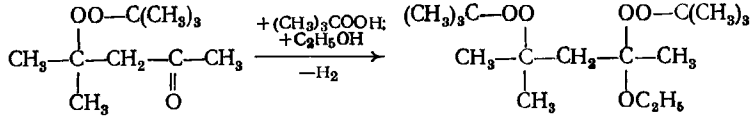
R — CH_3 или C_2H_5

К 5,5 г (0,06 моль) гидроперекиси *трет*-бутила, растворенной в 15 мл безводного гексана, при 0 °С и энергичном перемешивании прибавляют 0,2 мл 74%-ной $HClO_4$. Затем смесь охлаждают до —5 °С и, перемешивая, прибавляют 3,76 г (0,02 моль) кетоперекиси, растворенной в 10 мл гексана. Реакционную смесь перемешивают 4 ч при 0 °С и выливают на лед. Органический слой промывают 5%-ным раствором бикарбоната натрия до нейтральной реакции, 60%-ным этиловым спиртом (для удаления непрореагировавшей кетоперекиси), ледяной водой и сушат сульфатом магния. Растворитель и избыток гидроперекиси удаляют в вакууме. Остаток (3,62 г) перегоняют в глубоком вакууме или очищают хроматографией на окиси алюминия (элюент — смесь гексана и диэтилового эфира в соотношении 10 : 1).

Фракция 50—53 °С, собранная при перегонке при остаточном давлении 0,53 Па, дает одно пятно на силуфоле (элюент — гексан : ацетон = 15 : 1, проявитель — N,N′-диметил-*п*-фениленднамин). Выход диперокси кеталя 58%; n_D^{20} = =1,4288; d_4^{20} =0,9250.

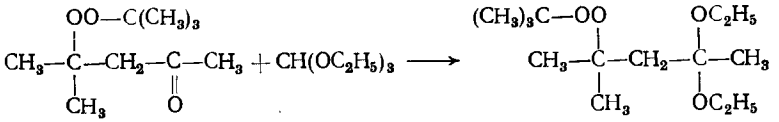
Аналогично идет реакция с гидроперекисью *трет*-амила. Выход диперокси кеталя 64%; n_D^{20} =1,4393; d_4^{20} =0,9251.

При реакции 4-*трет*-бутилперокси-4-метилпентанона-2 с гидроперекисью *трет*-бутила в этиловом спирте в присутствии 70%-ной серной кислоты при минус 5 — минус 2 °С получен 2-метил-2,4-ди-*трет*-бутилперокси-4-этоксипентан



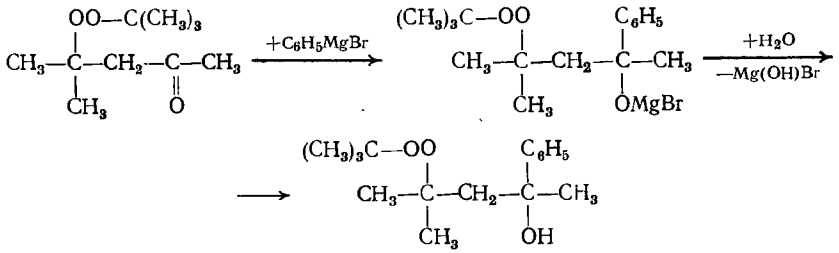
с выходом 17%; n_D^{20} =1,4295; d_4^{20} =0,9264.

Реакция 4-*трет*-бутилперокси-4-метилпентанона-2 с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты в безводном этиловом спирте в присутствии каталитических количеств *п*-толуолсульфокислоты приводит к 2-метил-2-*трет*-бутилперокси-4,4-диэтоксипентану:



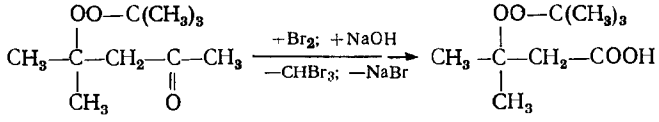
Выход 55%; т. кип. 36—42 °С при 0,53 Па; $n_D^{20}=1{,}4345$; $d_4^{20}=0{,}9288$.

Реакция 4-*трет*-бутилперокси-4-метилпентанона-2 с фенилмагнийбромидом в безводном диэтиловом эфире при —30 °С идет с сохранением О—О-связи [15]:



К раствору 9,4 г (0,005 моль) кетоперекиси в 75 мл безводного диэтилового эфира прибавляют по каплям при —30 °С и перемешивании 70 мл фенилмагнийбромида (0,025 моль), растворенного в эфире. Продолжают перемешивание при этой температуре в течение 5 ч. После разложения алкоголята льдом органический слой отделяют, а водный слой экстрагируют диэтиловым эфиром. Эфирные вытяжки соединяют и сушат сульфатом магния. Растворитель и избыток кетоперекиси удаляют в вакууме. Выход 25%; $n_D^{20}=1{,}4950$; $d_4^{20}=0{,}9551$.

Окисление кетоперекисей приводит к алкилперокси-карбоновым кислотам. При окислении 4-*трет*-бутилперокси-4-метилпентанона-2 гипобромитом натрия получена 3-*трет*-бутилперокси-3-метилбутановая кислота [22]:



Ее т. кип. 72—77 °С при 2,66 Па; $n_D^{20}=1{,}4350$ [23].

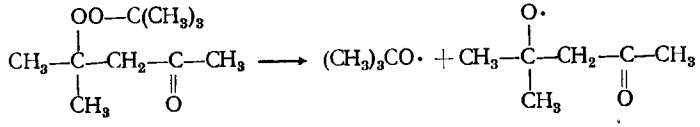
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КЕТОПЕРЕКИСЕЙ

Термическое разложение кетоперекисей исследовано на примере 4-*трет*-бутилперокси-4-метилпентанона-2. Разложение проводили в полиэтилсилоксаиовой жидкости при 180 °С в течение 4 ч

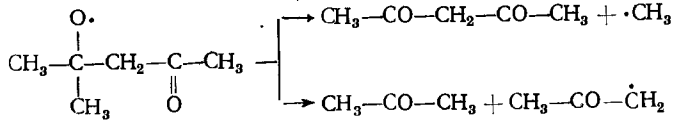
(взято 0,035 моль кетоперекиси на 100 г полиэтилсилоксановой жидкости). Получены продукты* (моль на 1 моль кетоперекиси):

Ацетон	1,31	*трет*-Бутиловый спирт	0,03
Метан	1,19	Этан	0,02
Ацетилацетон	0,55	Метил-*трет*-бутиловый эфир	0,02
Метилэтилкетон	0,19		

Такой состав продуктов позволяет предполагать первоначальный гомолиз О—О-связи в молекуле кетоперекиси:



трет-Бутоксильные радикалы в условиях высокой температуры почти нацело разлагаются иа ацетон и метильные радикалы, которые далее реагируют со средой, давая метан. Ацетил-*трет*-бутоксильные радикалы в основном разлагаются на ацетилацетон и метильные радикалы, а частично — на ацетон и ацетонильные радикалы:



Благодаря высокой вязкости растворителя образующиеся метильные, ацетонильные и *трет*-бутоксильные радикалы частично рекомбинируют в его «клетке». Кроме того, в указанных условиях возможно индуцированное разложение кетоперекисей.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕТОПЕРЕКИСЕЙ

Из кетоперекисей наиболее доступен 4-*трет*-бутилперокси-4-метилпентанон-2, получаемый из диацетонового спирта [12, 14] или окиси мезитила [18]. Эта кетоперекись является эффективным инициатором вулканизации этилен-пропиленового каучука [24].

Она представляет собой бесцветную или светло-желтую жидкость с характерным фруктовым запахом. Т. кип. 39 °С (при 0,66 гПа); $n_D^{20}=1{,}4200$; $d_4^{20}=0{,}9104$. Перекись не растворима в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях. Абсолютно не чувствительна к удару и трению. Содержание активного кислорода 7,89% (масс.). Кетоперекись по степени токсичности отнесена к малотоксичным веществам.

Принципиальная схема получения 4-*трет*-бутилперокси-4-метилпентанона-2 из диацетонового спирта [12, 14] ничем не отли-

* Данные Р. А. Рубановой.

чается от схемы получения *трет*-бутилперекиси из *трет*-бутилового спирта (стр. 68).

Токсичность кетоперекисей рассмотрим на примере 2-*трет*-бутилперокси-2-метилпентанона-4 («пероксикетон»). Эта перекись отнесена к малотоксичным веществам [25].

«Пероксикетон» при кратковременном воздействии на кожу вызывает местный острый дерматит и общую интоксикацию. При длительном воздействии «пероксикетон» способен всасываться и вызывать изменения центральной нервной системы, печени и крови. При попадании «пероксикетона» на слизистые оболочки глаз может начаться конъюнктивит. «Пероксикетон» обладает наркотическим действием.

При работе с «пероксикетоном» следует использовать фильтрующий противогаз марки А, резиновые перчатки и защитные очки. При попадании перекиси в глаза необходимо промыть их большим количеством воды и 2%-ным раствором бикарбоната натрия и немедленно обратиться к врачу.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bailey P. S., Gareia-Sharp F. J.*, J. Org. Chem., 1957, v. 22, p. 1008—1011.
2. *Bailey P. S.*, J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 3811—3815.
3. *Bailey P. S., Mainthia S. B.*, J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 1089—1095.
4. *Wibant J. P., de Boer T. J.*, Rec. trav. chim., 1959, v. 78, p. 183—186.
5. *Pritzkow W.*, Chem. Ber., 1954, B. 87, S. 1668—1670.
6. *Volger H. C. e. a.*, Rec. trav. chim., 1965, v. 84, p. 1203—1206.
7. *Тищенко И. Г., Станишевский Л. С.*, Ж. орг. хим., 1963, т. 33, с. 3751—3755.
8. *Тищенко И. Г. и др.*, Ж. орг. хим., 1969, т. 5, с. 301—304.
9. *Тищенко И. Г., Новиков Л. С.*, Ж. орг. хим., 1969, т. 5, с. 1890.
10. *Тищенко И. Г. и др.*, Ж. орг. хим., 1972, т. 8, с. 727—730.
11. *Rieche A.*, Chem. Ber., 1960, B. 93, S. 2443—2448.
12. *Акимова Г. С., Гринблат М. П.*, Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 2279—2289.
13. *Kharasch M. S., Fono A.*, J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 324; J. Org. Chem., 1959, v. 72, p. 24—28.
14. *Рахимов А. И., Калмыкова Г. А., Мудрая Л. М.*, Ж. орг. хим., 1978, т. 14, с. 1337—1338.
15. *Ольдекоп Ю. А. и др.*, Изв. АН БССР, сер. хим., 1976, № 3, с. 84—89.
16. *Kropf H. e. a.*, «Tetrahedron», 1970, v. 26, p. 1347—1355.
17. *Kropf H., Ball M.* «Tetrahedron», 1972, v. 28, p. 1391—1401.
18. Пат. США 3842129 (1972); РЖхим, 1975, 18Н162П.
19. *Рахимов А. И.* В кн.: Шестая Всесоюзная конференция по химии органических перекисных соединений. Под ред. Р. В. Кучера. Донецк. 1976, с. 134—136.
20. Функциональные органические соединения и полимеры. Труды Волгоградского политехнического института. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград, «Волгоградская правда». 1975. 358 с.
21. *Новиков Л. С.*, канд. дисс., Минск, Гос. университет. 1972.
22. Пат. США 3642755 (1972); С. А., 1972, v. 76, № 24, 141543к.
23. *Ольдекоп Ю. А., Чуркина Л. А.*, Изв. АН БССР, сер. хим., 1974, № 4, с. 70—72.
24. *Шрейберт А. И. и др.*, авт. свид. № 526637 (1976); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1976, № 32.
25. *Гревцева Н. И., Буреева А. А.* Отчеты токсикологической лаборатории Волгоградской областной санитарно-эпидемиологической станции. Волгоград. 1975, 33 с.; 1977. 42 с.

ГЛАВА 9

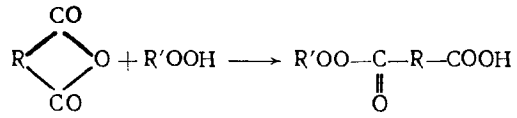
КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕКИСИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Карбоновые кислоты, содержащие перэфирные, пероксиалкильные или пероксиацильные группы, используют для получения ди- и полиперекисных соединений с различными по термической стабильности перекисными группами. Применение таких ди- и полиперекисных соединений в качестве инициаторов полимеризации виниловых мономеров наиболее перспективно.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСЕЙ

Карбоновые кислоты, содержащие перэфирные группы (моноперэфиры дикарбоновых кислот), получают взаимодействием циклических ангидридов с гидроперекисями алкилов. Описаны реакции фталевого [1, 2], янтарного [1—3], глутарового [2, 3] и малеинового [2—4] ангидридов.

Существуют четыре способа проведения реакции. Первый — взаимодействие ангидрида с гидроперекисью в пиридине [1, 3]. Второй способ — нагревание смеси гидроперекиси и ангидрида без растворителя [2]. Третий способ — проведение реакции без растворителя или в бензоле в присутствии каталитических количеств безводного ацетата натрия (1%) или пиридина (4—5%) [2]. И, наконец, четвертый — реакция в присутствии серной кислоты [5]. Во всех случаях процесс идет так:



Наиболее простым способом получения карбоновых кислот с перэфирными группами можно считать третий. Он позволяет получить моноперэфиры с высоким выходом и высокой чистоты (табл. 71) [2].

Смесь циклического ангидрида и гидроперекиси (мольное соотношение 1 : 1,1) с добавкой безводного ацетата натрия (1%) или пиридина (4—5% от количества исходных веществ) выдерживают при 48—50 °С в течение 6 ч, постояино перемешивая. Избыток гидроперекиси удаляют в вакууме. Пероксикарбоновую кислоту кристаллизуют при температуре от +5 до —15 °С из смеси диэтилового и петролейного эфиров [2].

Таблица 71. **Моноперэфиры дикарбоновых кислот**

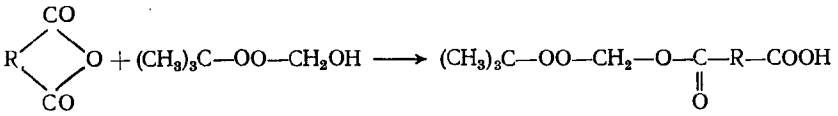
$$(CH_3)_3C—OO—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—R—COOH$$

Мольное соотношение исходных ангидрида и гидроперекиси равно 1 : 1,1

R	Выход перэфира, %	Содержание перэфира в реакционной смеси, %	Т. пл. перэфира, °С	
			полученного по способам 1 и 2	полученного по способу 3
	95,4*	99,4	104—104,5	99,5—100
—CH=CH—	94,8	99,5	131—132	116—118
—$(CH_2)_2$—	98,4	99,3	58—59	58—59
—$(CH_2)_3$—	98,6	99,6	35—36	39—40

* Реакцию вели в 15 мл бензола.

Если вместо гидроперекисей алкилов в реакции с циклическими ангидридами использовать пероксиспирты, образуются монопероксиэфиры дикарбоновых кислот [6]:



Окислением пероксиспиртов получают алкилпероксикарбоновые кислоты. Известны два метода окисления: трехокисью хрома (метод 1) и перманганатом калия (метод 2). Реакция идет так:

$$(CH_3)_3C—OO—CR_2—CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{+O_2} (CH_3)_3C—OO—CR_2—COOH$$

R — H или CH_3

Метод 1 [7]. **Синтез 2-*трет*-бутилпероксиметилпропановой кислоты.** К раствору трехокиси хрома (62 г, или 0,62 моль) в водной уксусной кислоте (приготовленной из 500 мл ледяной кислоты и 59 мл воды) при комнатной температуре приливают 2-*трет*-бутилперокси-2-метилпропанол (25 г, или 0,15 моль). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 12 ч, затем разбавляют 300 мл воды и экстрагируют пятью порциями (по 35 мл) сероуглерода. Экстракт сушат сульфатом натрия, а растворитель испаряют. Получают 10,9 г (41%) белого кристаллического вещества с т. пл. 61,5—62,8 °С. Продукт очищают возгонкой при остаточном давлении 133,3 Па (температура бани 69 °С) и сушат в вакуум-эксикаторе с пятиокисью фосфора. Т. пл. продукта 62,0—63,5 °С.

Метод 2 [8]. **Синтез *трет*-бутилпероксиуксусной кислоты.** К 13,1 г (0,08 моль) $KMnO_4$ и 3,1 г Na_2CO_3 (0,03 моль), растворенных в 250 мл воды, приливают 8 мл *трет*-бутилпероксиэтанола. Реакционную смесь интенсивно перемешивают 6—8 ч при комнатной температуре. После подкисления раствора разбавленной серной кислотой экстрагируют кислоту диэтиловым эфиром. Выход 1,5 г (12,6%); т. кип. продукта 67—69 °С (при 133,3 Па); $n_D^{20}=1{,}4247$; $d_4^{20}=1{,}0496$.

Снижение температуры окисления до 10—15 °С и замена карбоната натрия едким натром позволяют повысить выход продукта до 21—24%. После двукратной перегонки получена *трет*-бутилпероксиуксусная кислота; т. кип. 67—68 °С (при 133,3 Па); $n_D^{20}=1{,}4272$; $d_4^{20}=1{,}0752$.

β-*трет*-Бутилпероксипропионовую кислоту получают из β-*трет*-бутилпероксипропионитрила, который синтезируют из гидроперекиси *трет*-бутила и акрилонитрила [9, 10]. β-*трет*-Бутилпероксипропионитрил гидролизуют в амид и затем в кислоту [11]:

$$(CH_3)_3C—OO—CH_2—CH_2CN \xrightarrow{+H_2O_2(NaOH)}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3C—OO—CH_2—CH_2—CONH_2 \xrightarrow[-N_2;\ -NaCl]{+NaNO_2;\ +HCl}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3C—OO—CH_2—CH_2—COOH$$

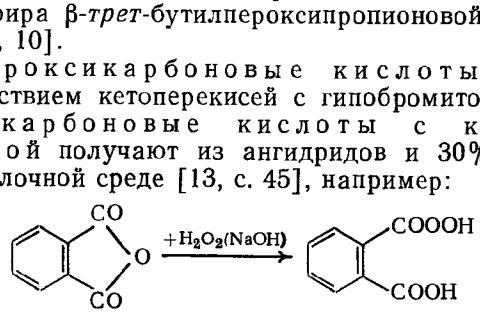
Синтез β-*трет*-бутилпероксипропионовой кислоты [11]. К 3,5 г (0,09 моль) едкого натра, растворенных в 25 мл воды, приливают 13,5 мл (0,09 моль) *трет*-бутилпероксипропионитрила. Смесь осторожно нагревают до 40 °С при постоянном перемешивании и за 2 ч добавляют 40 мл 30%-ной перекиси водорода, охлаждая раствор, чтобы температура не поднималась выше 42—43 °С. Наблюдается выделение кислорода, pH среды поддерживают в интервале 9—10. После прибавления всей перекиси водорода продолжают перемешивание до полной гомогенизации системы — примерно 30 мин при 46—48 °С.

Образующийся амид не выделяют, а гидролизуют в кислоту. Для этого реакционную массу охлаждают до 10 °С, нейтрализуют концентрированной соляной кислотой и добавляют еще 15 мл кислоты. При 0 °С и постоянном перемешивании к смеси по каплям добавляют раствор 6,9 г (0,1 моль) нитрита натрия в 20 мл воды. Затем реакционную смесь осторожно нагревают до 40—50 °С, перемешивают 30 мин при этой температуре и 10 мин при 58—60 °С. Верхний слой отделяют, а нижний несколько раз экстрагируют диэтиловым эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основной массе продукта и сушат безводным сульфатом натрия. Эфир удаляют в вакууме. Остаток перегоняют. Выход кислоты 4,7 г (33% в расчете на нитрил); т. кип. 90—91 °С (при 133,3 Па); $n_D^{20}=1{,}4341$; $d_4^{20}=1{,}0472$.

Амид *трет*-бутилпероксипропионовой кислоты можно выделить, если остановить реакцию на первой стадии (выход амида 67%; т. пл. 47,4—47,6 °С). Его также получают аммонолизом доступного метилового эфира β-*трет*-бутилпероксипропионовой кислоты с выходом 80% [9, 10].

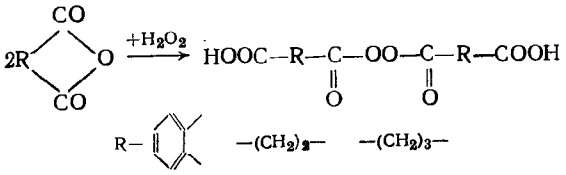
Алкилпероксикарбоновые кислоты получают также взаимодействием кетоперекисей с гипобромитом натрия [12].

Пероксикарбоновые кислоты с карбоксильной группой получают из ангидридов и 30%-ной перекиси водорода в щелочной среде [13, с. 45], например:

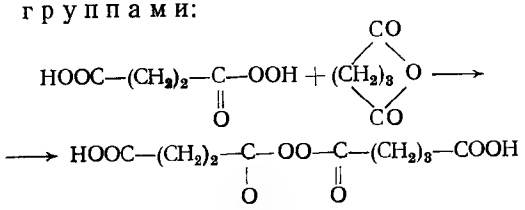


Дикарбоновые кислоты с перацильными группами получают взаимодействием ангидридов с 3—8%-ной

перекисью водорода [13, с. 66—67]:



Взаимодействием пероксидикислот с циклическими ангидридами получают несимметричные перекиси ацилов с карбоксильными группами:



РЕАКЦИИ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСЕЙ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С СОХРАНЕНИЕМ О—О-СВЯЗИ

Взаимодействием кислот, содержащих перекисную группу, с хлористым тионилом [14, 15] или с хлористым оксалилом [11, 16] получены хлорангидриды этих кислот.

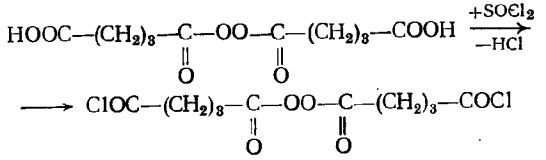
Взаимодействие *трет*-бутилмоноперсукцината с хлористым тионилом [3]. К 5,0 мл (0,04 моль) хлористого тионила, содержащего 3 капли диметилформамида, добавляют небольшими порциями 2,85 г (0,01 моль) *трет*-бутилмоноперсукцината при температуре от —5 до 0 °С. Реакционную смесь выдерживают 24—28 ч при комнатной температуре. Раствор хлорангидрида в хлористом тиониле декантируют, а избыток хлористого тионила удаляют в вакууме при комнатной температуре. Получено 2,96 г хлорангидрида (выход 95%).

Взаимодействие *трет*-бутилпероксикарбоновых кислот с оксалилхлоридом. Исходную кислоту смешивают в 10-кратном количестве безводного бензола с небольшим избытком оксалилхлорида. Смесь выдерживают при 20—25 °С в течение суток, а затем 2 ч продувают сухим азотом. Бензол удаляют в вакууме при 25 °С; остаток перегоняют. Выход хлорангидрида 60—65% [11].

Так синтезированы хлорангидриды:

Хлорангидрид	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
$(CH_3)_3C-OO-CH_2-COCl$	39—40 (при 5,33 гПа)	1,4282	1,0831
$(CH_3)_3C-OO-CH_2-CH_2-COCl$	46—47 (3,33 гПа)	1,4332	1,0652

Дихлорангидриды пероксидикарбоновых кислот описаны в работе [14]. Дихлорангидрид пероксидиглутаровой кислоты получают реакцией этой кислоты с хлористым тионилом:



К 20 г (0,08 моль) пероксидиглутаровой кислоты, растворенной в 100 мл хлороформа, прибавляют 27,3 г (0,23 моль) хлористого тионила и выдерживают смесь при 30—40 °С до тех пор, пока кислота не перейдет в дихлорангидрид, растворимый в хлороформе. Непрореагировавший хлористый тионил и хлороформ отгоняют в вакууме. Получено 22,5 г дихлорангидрида (выход 98%); $n_D^{20} = 1{,}4772$; $d_4^{20} = 1{,}3399$.

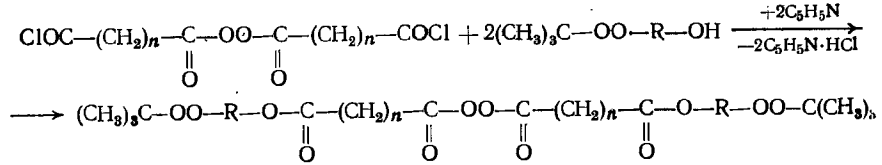
Аналогично получен дихлорангидрид пероксидиянтарной кислоты.

Метиловые эфиры *трет*-бутилпероксикарбоновых кислот получают метилированием кислот диазометаном [8]. Выход эфиров почти теоретический:

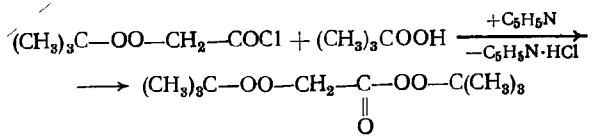
Эфир	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
$(CH_3)_3C-OO-CH_2-COO-CH_3$	62—63 (при 10,6 гПа)	1,4149	0,9926
$(CH_3)_3C-OO-CH_2-CH_2-COO-CH_3$	72—73 (9,3 гПа)	1,4174	0,9849

Другие сложные эфиры пероксикислот получают взаимодействием пероксиспиртов с хлорангидридами этих кислот.

Из дихлорангидридов пероксидиглутаровой и пероксидиянтарной кислот при взаимодействии с пероксиспиртами получены триперекиси с разными по термической стабильности перекисными группами [14]:



Перэфиры *трет*-бутилпероксикарбоновых кислот получают по реакции хлорангидрида пероксикислоты с гидроперекисью *трет*-бутила в присутствии пиридина в диэтиловом эфире при температуре от —5 до 0 °С [11]:



Так же получены перэфиры 3-*трет*-бутилперокси-3-метилбутановой кислоты [16].

Синтез 3-*трет*-бутилперокси-3-метил-*трет*-бутилпероксибутаноата [16]. К смеси 2,08 г (0,01 моль) хлорангидрида 3-*трет*-бутилперокси-3-метилбутановой кислоты и 2,7 г (0,03 моль) гидроперекиси *трет*-бутила, растворенной в 20 мл безводного диэтилового эфира, при 0 °С прибавляют по каплям и при перемешивании 1,58 г (0,02 моль) пиридина, растворенного в 5 мл безводного диэтилового эфира. Затем смесь перемешивают в течение 1 ч при 10 °С и отфильтровывают. Фильтрат (солянокислый пиридин) промывают на фильтре безводным диэтиловым эфиром.

Маточный раствор и объединенные эфирные вытяжки обрабатывают ледяной 10%-ной соляной кислотой, ледяной водой и суспензией окиси магния. Затем отмывают ледяной водой до нейтральной реакции и сушат 4 ч сульфатом нат-

Таблица 72. **Перэфиры *трет*-бутилпероксикарбоновых кислот**

Перэфир	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
$(CH_3)_3C-OO-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OO-C(CH_3)_3$	42,0	1,4260	1,0130	[11]
$(CH_3)_3C-OO-C(CH_3)_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OO-C(CH_3)_3$	83,5	1,4295	0,9866	[16]
$(CH_3)_3C-OO-C(CH_3)_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OO-C(CH_3)_2-C_2H_5$	77,0	1,4333	0,9658	[16]
$(CH_3)_3C-OO-C(CH_3)_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OO-C(CH_3)_2-C_6H_5$	70,0	1,4838	1,0720	[16]

рия. После отгонки растворителя и избытка гидроперекиси при комнатной температуре и остаточном давлении 2,66 Па получают целевой продукт в количестве 2,18 (83,5%).

В табл. 72 приведены константы полученных перэфиров.

Амиды *трет*-бутилпероксикарбоновых кислот образуются с высоким выходом (90%) при реакции хлорангидридов этих кислот с аммиаком: 0,3 г (0,002 моль) хлорангидрида растворяют в 30 мл диэтилового эфира и при 12—15 °С в течение 10 мин пропускают безводный аммиак. Выпадает осадок хлористого аммония. Фильтрат упаривают в вакууме, а продукт перекристаллизовывают из *н*-пентана. Выход амида 90% [11]. Так получены соединения:

$(CH_3)_3C-OO-CH_2-CONH_2$ т. пл. 44 °С

$(CH_3)_3C-OO-(CH_2)_2-CONH_2$ т. пл. 46 °С

Хлорангидриды пероксикарбоновых кислот реагируют с перекисью водорода в присутствии пиридина с образованием диперекисей, содержащих одновременно перэфирную и перацильную группы [3]

$$2(CH_3)_3C-OO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_n-COCl \xrightarrow[-2C_5H_5N\cdot HCl]{+H_2O_2;\ +2C_5H_5N} \longrightarrow \left[(CH_3)_3C-OO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_n-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\right]_2$$

n равно 2 или 3

или пералкильную и перацильную группы [17]:

$$2(CH_3)_3C-OO-C(CH_3)_2-CH_2-COCl + H_2O_2 \xrightarrow[-2C_5H_5N\cdot 2HCl]{+2C_5H_5N} \longrightarrow \left[(CH_3)_3C-OO-C(CH_3)_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\right]_2$$

При взаимодействии хлорангидридов с перкислотами в присутствии пиридина образуются несимметричные диперекиси [17]:

$$(CH_3)_3C-OO-C(CH_3)_2-CH_2-COCl + RCOOOH \xrightarrow[-C_5H_5N\cdot HCl]{+C_5H_5N} (CH_3)_3C-OO-C(CH_3)_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}R$$

Методики проведения этой реакции даны в гл. 11.

Из перечисленных примеров видно, что карбоновые кислоты, содержащие перекисную группу, во многих реакциях ведут себя как одноосновные карбоновые кислоты алифатического ряда.

Интересно проследить влияние алкилпероксигруппы на кислотные свойства карбоновой кислоты. Из приведенных ниже констант диссоциации pK_a алкилпероксикарбоновых кислот (в водных растворах при 25 °С) сравнительно с алкоксикарбоновыми кислотами [18, 19] виден более ярко выраженный электроноакцепторный характер алкилпероксизаместителей по сравнению с алкоксизаместителями:

Кислота	pK_a	Литература
CH_3-COOH	4,74±0,02	[18]
$(CH_3)_3C-OO-CH_2-COOH$	3,49±0,02	[18]
CH_3O-CH_2-COOH	3,57	[20]
$C_2H_5O-CH_2-COOH$	3,65	[20]
$(CH_3)_3C-OO-CH_2-CH_2-COOH$	4,36±0,02	[18]
$CH_3O-CH_2-CH_2-COOH$	4,45	[20]

Используя метод Чартона [20] определения σ_I по pK_a для замещенных уксусных и β-замещенных пропионовых кислот и изучая щелочной гидролиз метилацетата, метиловых эфиров *трет*-бутилпероксиуксусной и *трет*-бутилпероксипропионовой кислот в 50%-ном метиловом спирте, а также этерификацию исходных кислот метиловым спиртом в присутствии хлористого водорода, были найдены индукционные и стерические константы алкилпероксизаместителей (табл. 73). В работе [21] определена σ^*-константа для заместителя $(CH_3)_3COOC(CH_3)_2$, равная 0,52. Воспользовавшись принципом аддитивности [22], вновь находим:

$$\sigma^*_{(CH_3)_3COOCH_2} = \sigma^*_{(CH_3)_3COOC(CH_3)_2} - 2\sigma^*_{CH_3CH_2} = 0,72$$

Полученное [19, 20] значение согласуется с величиной σ^*, рассчитанной по данным работы [21].

Таблица 73. **Индукционные и стерические константы алкилпероксизаместителей**

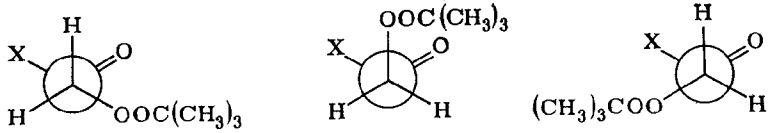
Константа	$(CH_3)_3COO\cdot$	$(CH_3)_3COOCH_2$	$(CH_3)_3COOCH_2CH_2$	Расчетное уравнение
σ_J	0,325	0,115	0,058	$\sigma_J = \sigma^*/6{,}23$
σ_J	0,325	0,105	—	$\sigma_J = 0{,}262 \lg(K/K_0)$
σ_J	0,311	0,092	—	$\sigma_J = -0{,}2512\ pKa + 1{,}186(XCH_2COOH)$
σ_J	0,320	—	—	$\sigma_J = -0{,}7241\ pKa + 3{,}477(XCH_2CH_2COOH)$
σ_J	0,325	0,090	—	$\sigma_J = 1{,}12\ \delta_{CH_3} - 1{,}01$
σ_J	2,020**	0,720	0,360	$\sigma^* = \frac{1}{2{,}48}[\lg(K/K_0)_{HO} - \lg(K/K_0)_{H^+}]$
E_s	—	—0,480	0,810	$E_{s(R)} = \lg(K_R/K_{CH_3})$

** Вычислена по формуле: $\sigma^*_R = 2{,}8\ \sigma^*_{CH_2R}$.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСЕЙ

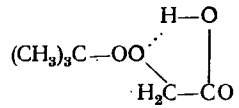
Физико-химические свойства пероксикарбоновых кислот и их производных определяются взаимным влиянием карбоксильной и перекисной групп, проявляющимся в ИК- и ПМР-спектрах и в особенностях термического разложения. В табл. 74 и 75 приведены характеристические частоты в ИК-спектрах и химический сдвиг в ПМР-спектрах *трет*-бутилпероксиуксусной и *трет*-бутилпероксипропионовой кислот и их производных в сравнении с другими органическими перекисями [18].

Из данных табл. 74 следует, что в области карбонильного поглощения для *трет*-бутилпероксиуксусной кислоты и ее производных имеется расщепление. Оно обусловлено, по-видимому, возможностью внутреннего вращения вокруг связи C—C и существованием равновесия между конформациями, в которых карбонильная группа возмущена эффектом поля группы CH_2OOR (повышенное значение $\nu_{C=O}$) и конформациями с невозбужденной карбонильной группой (обычное значение $\nu_{C=O}$):



Подобное явление наблюдается и для других α-замещенных карбоновых кислот [23]. Говоря об относительной стабильности конформеров, следует учитывать электрическое и стерическое отталкивание карбонильного и перекисного кислородных атомов, стабилизирующее действие поля [24] и возможность образования водородных связей.

Сильное ассоциативное взаимодействие за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей, характерное для кислот и амидов, наблюдается по изменениям в области валентных колебаний OH-группы, где обнаруживается серия полос при 3400—3600 $см^{-1}$. При уменьшении концентрации *трет*-бутилпероксиуксусной кислоты в четыреххлористом углероде интенсивность поглощения при 3480 и 3440 $см^{-1}$ уменьшается, а при 3567 и 3540 $см^{-1}$ возрастает. Полосы 3567 и 3540 $см^{-1}$ проявляются при минимальных концентрациях, доступных наблюдению. Низкочастотная полоса поглощения относится, видимо, к внутримолекулярной водородной связи:



На сильное ассоциативное взаимодействие в пероксиамидах кислот указывают данные ПМР-спектроскопии (рис. 26). Уменьшение концентрации амида в четыреххлористом углероде или нагревание приводит к размыванию дублета (обусловлено неэквива-

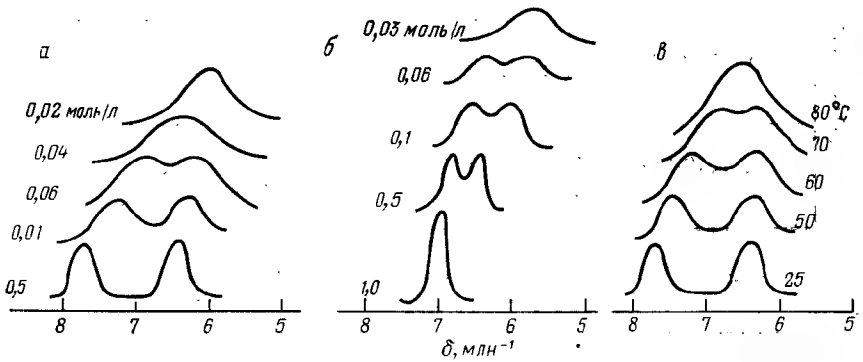


Рис. 26. Ассоциация *трет*-бутилпероксиамидов в четыреххлористом углероде:
а — влияние концентрации *трет*-бутилпероксиацетамида на химический сдвиг протонов NH_2-группы; *б* — то же, для β-*трет*-бутилпероксипропиоамида; *в* — влияние температуры на химический сдвиг протонов NH_2-группы для *трет*-бутилпероксиацетамида.

лентностью протонов NH_2-группы), к уширению сигнала протонов NH_2-группы и смещению сигнала в более сильное поле [25]. Определение *f*-фактора ассоциации криоскопическим методом в бензоле (рис. 27) позволяет предположить, что в случае *трет*-бутилпероксиацетамида преимущественно образуются циклические

Таблица 74. Характеристические частоты в ИК-спектрах замещенных перекисей алкилов $(CH_3)_3C—OO—CH_2R$

R	$\nu_{ac(CH_3)_3}$, $см^{-1}$	$\nu_{ac(CH_2)}$, $см^{-1}$	$\delta_{ac(CH_2\ и\ CH_3)}$	$\nu_{C=O}$, $см^{-1}$	$\delta_{(CH_3)}$, $см^{-1}$	$\delta_{ск[C(CH_3)_3]}$, $см^{-1}$	ν_{C-O}, $см^{-1}$	ν_{COOC}, $см^{-1}$	ν_{O-O}, $см^{-1}$
CH_2OH	2972	2935	1460	— —	1386 1364	1240	1194	1065	871
$CH(CH_3)OH$	2971	2930	1456	— —	1381 1363	1242	1297	1080	876
$CH_2—OOC—CH_3$	2972	2927	1460	1743 —	1385 1365	1243	1195	1072	872
$CH(CH_3)—OOC—CH_3$	2973	2928	1448	1736 —	1390 1363	1240	1197	1062	878
$COOH$	2970	2926	1466	1722 1758	1385 1365	1242	1190	1083	871
$CH_2—COOH$	2975	2920	1453	1716 —	1389 1369	1242	1195	1071	878
$COO—CH_3$	2977	2930	1456	1747 1759	1382 1363	1242	1193	1088	875
$CH_2—COO—CH_3$	2971	2927	1460	1747 —	1382 1366	1242	1194	1060	873
$COCl$	2975	2926	1456	1808 1858	1386 1364	1245	1190	1087	877
$CH_2—COCl$	2972	2928	1459	1801 —	1385 1365	1242	1194	1097	876
$CONH_2$	2972	2930	1458	1660 1684	1387 1368	1245	1194	1063	874
$CH_2—CONH_2$	2972	2920	1456	1675 1686	1383 1368	1244	1195	1060	871
CH_2CN*	2970	2926	1460	— —	1388 1368	1243	1194	1090	875

* $\nu_{C\equiv N} = 2240\ см^{-1}$.

Таблица 75. Химический сдвиг протона в ПМР-спектрах замещенных перекисей алкилов относительно тетраметилсилана

с — синглет, д — дублет, т — триплет, к — квадруплет, м — мультиплет, ш — уширенная линия

Перекисное соединение	Концентрация в CCl_4	Химический сдвиг (δ, $млн^{-1}$) протона			
		в $(CH_3)_3COO—$	в $—OOCH_2$	в $—OOCH_2CH_2$	в других группах
$(CH_3)_2C—OO—CH_2—CH_2OH$	0,5 моль/л	1,23 (с)	4,00 (м)	3,71 (м)	2,42 (с)
$(CH_2)_3C—OO—CH_2—COOH$	0,5 моль/л	1,24 (с)	4,44 (с)	—	11,80 (с)
$(CH_3)_3C—OO—CH_2—CO_2—COOH$	0,5 моль/л	1,23 (с)	4,18 (т)	2,60 (т)	11,80 (с)
$(CH_3)_3C—OO—CH_2—COO—CH_3$	5%	1,23 (с)	4,36 (с)	—	3,72 (с)
$(CH_3)_3C—OO—CH_2—CH_2—COO—CH_3$	5%	1,19 (с)	4,12 (т)	2,55 (т)	3,65 (с)
$(CH_3)_3C—OO—CH_2—CONH_2$	1%	1,24 (с)	4,30 (с)	—	6,25 (ш)
$(CH_3)_3C—OO—CH_2—CH_2—CONH_2$	1%	1,22 (с)	4,14 (т)	2,46 (т)	5,92 (ш) 6,52 (ш)
$(CH_2)C—OO—CH_2—CH_2CN$	5%	1,24 (с)	4,10 (т)	2,67 (т)	—
$(CH_3)_3C—OO—CH_2—CH_3$	5%	1,20 (с)	3,93 (к)	1,19 (т)	—
$(CH_3)_3C—OO—CH_2—CH_2—CH_3$	5%	1,20 (с)	3,83 (т)	1,62 (м)	0,93 (т)

димеры с внутри- и межмолекулярными водородными связями. Для *трет*-бутилпероксипропиоамида более вероятны цепочечные полимерные ассоциаты.

Исходя из изложенного, естественно предположить, что параметры термического разложения *трет*-бутилпероксиуксусной и *трет*-бутилпероксипропионовой кислот и их амидов будут существенно отличаться от таковых для метиловых эфиров этих кислот. Экспериментальные данные (табл. 76) полностью это подтверждают. С наименьшей энергией активации идет термическое разложение (в кумоле при начальной концентрации перекисного соединения 0,05 моль/л) *трет*-бутилпероксиуксусной кислоты и ее амида; для этих соединений наиболее вероятно (в отличие от *трет*-бутилпероксипропионовой кислоты и ее амида) образование внутримолекулярной водородной связи с участием атома кислорода перекисной группы, что облегчает разложение. Метиловые эфиры *трет*-бутилпероксиуксусной и *трет*-бутилпероксипропионовой кислот — более стабильные соединения, мало различающиеся по энергии активации разложения. Этот факт также однозначно доказывает значительное влияние водородной связи на разложение пероксикислот и их амидов.

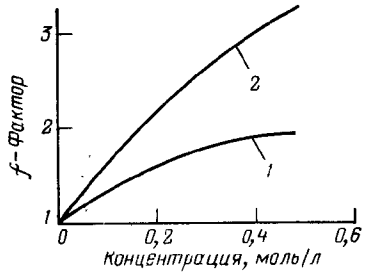


Рис. 27. Влияние концентрации *трет*-бутилпероксиацетамида (*1*) и β-*трет*-бутилпероксипропиоамида (*2*) на *f*-фактор их ассоциации в бензоле.

Таблица 76. **Кинетические параметры термического разложения производных алкилперекисей $(CH_3)_3C—OO—(CH_2)_n—R$ [18]**

n	R	$k \cdot 10^4$, с$^{-1}$ при 130 °С	при 135 °С	при 140 °С	при 145 °С	при 150 °С	$E_{акт}$, кДж/моль	lg *A* (*A* в с$^{-1}$)
1	COOH	0,75	1,21	1,93	3,18	—	132,6	13,5
2	COOH	—	0,50	0,86	1,38	2,16	140,0	13,7
1	$COOCH_3$	0,40	0,70	1,26	1,98	—	149,8	15,0
2	$COOCH_3$	—	—	0,64	1,22	2,02	151,8	16,0
1	$CONH_2$	1,58	2,46	3,84	—	—	123,8	12,2
2	$CONH_2$	—	0,69	1,15	2,05	3,13	144,5	14,9
2	CN	—	0,32	0,54	0,87	1,48	142,2	14,1

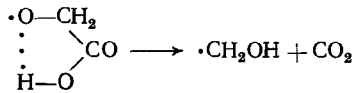
При разложении *трет*-бутилпероксикарбоновых кислот $(CH_3)_3C—OO—(CH_2)_n—COOH$ в кумоле при 150 °С получены следующие продукты (в моль на 1 моль пероксикислоты):

	При *n*=1	При *n*=2
Водород	0,05	Следы
Метан	0,10	0,16
Двуокись углерода	0,58	0,32
Формальдегид	0,20	—
Ацетальдегид	—	0,28
Ацетон	0,08	1,18
Метиловый спирт	0,12	—
трет-Бутиловый спирт	0,86	0,84
Полиэфир (в расчете на гликолевую кислоту)	0,30	—
β-Оксипропионовая кислота	—	0,23
Дикумил	0,38	0,58
Смола	—	0,18 г/л

Такой состав указывает на преимущественный гомолитический разрыв О—О-связи:

$$(CH_3)_3C—OO—(CH_2)_n—COOH \longrightarrow (CH_3)_3CO\cdot + \cdot O—(CH_2)_n—COOH$$
$$n = 1 \text{ или } 2$$

трет-Бутоксильные радикалы участвуют в реакциях отрыва атома водорода (с образованием *трет*-бутилового спирта) и частично разлагаются на ацетон и метильные радикалы, которые дают метан. Образование двуокиси углерода, метилового спирта и формальдегида при разложении *трет*-бутилпероксиуксусной кислоты можно объяснить изомеризацией и декарбоксилированием карбоксиалкоксильного радикала. Этому благоприятствует возникновение внутримолекулярной водородной связи в радикале:



Оксиметильный радикал отрывает атом водорода от молекулы растворителя, образуя метиловый спирт:

$$\cdot CH_2OH \xrightarrow[-R\cdot]{+RH} CH_3OH$$

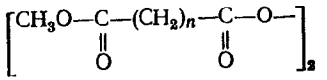
Формальдегид может образоваться при реакциях оксиметильных радикалов с другими, например:

$$\cdot CH_2OH + R\cdot \longrightarrow HCHO + RH$$

Некоторое количество карбоксиалкоксильных радикалов реагирует с растворителем, образуя оксикислоты. Отметим, однако, что нельзя исключать и других путей разложения, в частности молекулярного разложения.

РЕАКЦИИ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСЕЙ С МЕТАЛЛАМИ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

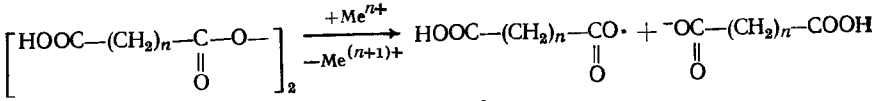
Изучено взаимодействие пероксидиянтариой и пероксидиглутаровой кислот с солями металлов перемеииой валеитиости [26, 27], а также исследовано взаимодействие эфиров пероксидикислот



$n = 2 \div 5$, 7, 8 или 10

с солями железа и других металлов [28]. Например, в случае пероксидиянтарной кислоты реакция идет в течение нескольких минут при комнатной температуре: при взаимодействии с сульфатами Fe^{2+}, Mn^{2+} и Co^{2+} в водном растворе получены пропионовая, янтарная и адипиновая кислоты и наблюдается выделение CO_2 [26] (табл. 77). При реакции пероксидиглутаровой кислоты с сульфатами Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} и Cu^{2+} наряду с масляной, пробковой и глутаровой кислотой и CO_2 получеиы виниилуксусиая кислота и γ-бутиролактон [27] (табл. 78).

Взаимодействие пероксидикислоты с металлом перемениой валентиости протекает по схеме:



$n = 2$ или 3

В результате образуются аиион дикарбоновой кислоты и карбоксиацилоксирадикал, который в присутствии ионов железа или

Таблица 77. **Взаимодействие пероксидиянтарной кислоты с солями металлов перемеииой валеитиости**

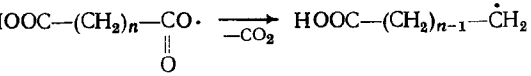
Соль	Мольное соотношение пероксидикислоты и соли	Выход продуктов, моль на 1 моль пероксидикислоты			
		пропионовая кислота	янтариая кислота	адипиновая кислота	двуокись углерода
Дважды дистиллированиая вода	—	0,14	1,63	0,04	0,43
$FeSO_4$	1:1	0,10	0,94	0,42	0,98
То же	1:2	0,20	0,97	0,39	0,95
»	1:3	0,23	0,98	0,38	0,90
$MnSO_4$	1:1	0,02	1,88	—	0,12
То же	1:2	0,07	1,86	—	0,10
$CoSO_4$	1:1	0,52	1,44	—	0,55
То же	1:2	0,49	1,43	—	0,53
»	2:1	0,50	1,42	—	0,46
»	100:1	0,32	1,48	—	0,36

Таблица 78. **Взаимодействие пероксидиглутаровой кислоты с солями металлов перемеииой валеитиости**

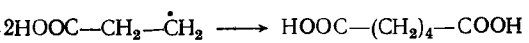
№ опыта	Соль	Мольное отношение пероксидикислоты и соли	Выход, моль на 1 моль пероксидикислоты					
			масляная кислота	винилуксусная кислота	γ-бутиролактон	пробковая кислота	глутаровая кислота	двуокись углерода
1	Дважды дистиллированная вода	—	0,43	—	0,40	0,02	0,99	1,05
2	$FeSO_4$	1:1	0,35	0,007	0,17	0,17	0,94	0,99
3	То же	1:1	0,31	0,04	0,20	0,16	0,95	0,97
4	$FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3$	1:1:5	0,21	0,08	0,45	0,08	0,92	0,98
5	То же	1:1:10	0,14	0,14	0,56	0,06	0,91	0,99
6	$FeSO_4 + CuSO_4$	1:1:1	0,01	0,58	0,36	—	0,96	0,96
7	То же	1:1:0,05	0,01	0,55	0,40	—	0,98	0,98
8	$CoSO_4$	1:1	0,02	—	0,01	0,03	1,32	0,51
9	$MnSO_4$	1:1	0,006	—	0,002	—	1,87	0,09

Примечания. 1. В опытах 3—5 концентрация соли 0,08 моль/л; в опытах 6—9 1,5 моль/л. 2. Присутствует уксусная кислота (0,05 моль/л в опыте 8; 0,002 моль/л в опыте 9).

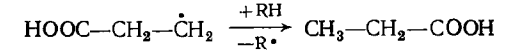
меди практически полностью декарбоксилируется, геиерируя карбоксиалкильиый радикал:



Бóльшая часть (84%) карбоксиэтильных радикалов димеризуется, образуя адипиновую кислоту (табл. 77):

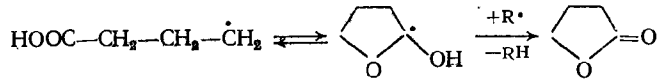


Примерно 10% карбоксиэтильных радикалов реагирует с растворителем, отрывая атомы водорода и давая пропионовую кислоту:

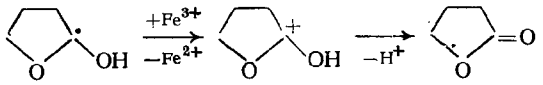


То, что атомы водорода отрываются не от молекулы воды, а от молекулы органического растворителя, доказаио опытами с мечеными соединениями: при разложении пероксидикислоты в D_2O получена пропионовая кислота, не содержащая D в группе CH_3 [27].

Карбоксипропильные радикалы, в отличие от карбоксиэтильных, менее склонны к димеризации. Примерно 30% карбоксипропильных радикалов реагирует с органическим растворителем, отрывая атом водорода и образуя масляную кислоту (табл. 78, опыт 3). Около 20% этих радикалов циклизуется с последующим превращением в γ-бутиролактон [27]:

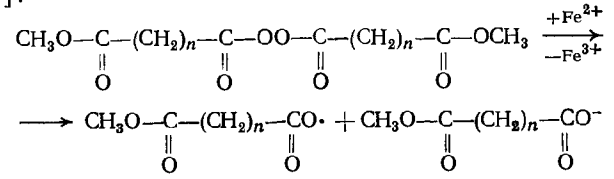


Незначительная часть карбоксипропильных радикалов диспропорционирует, о чем говорит небольшое количество винилуксусной кислоты. Увеличение концентрации ионов Fe^{3+} способствует образованию γ-бутиролактона (табл. 78, опыт 5) из-за легкости окисления окситетрагидрофурильных радикалов:

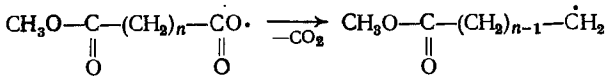


Реакции пероксидикислот с $CoSO_4$ и $MnSO_4$ идут иначе: основным продуктом является соответствующая дикарбоновая кислота, а содержание CO_2 незначительно. По-видимому, в данном случае главный процесс — восстановление карбоксиацилоксильных радикалов до анионов дикарбоновых кислот.

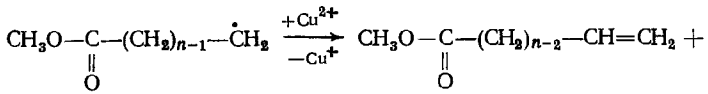
Метиловые эфиры пероксидикислот с $FeSO_4$ реагируют аналогично [28]:



$n = 2 \div 5, 7, 8,$ или 10



Карбметоксильные радикалы преимущественно димеризуются (табл. 79). Примерно 10—15% этих радикалов отрывают атомы водорода от молекулы растворителя, образуя монокарбоновую кислоту. 3-Карбметоксипропильные радикалы, как и 3-карбоксипропильные, частично циклизуются в γ-бутнролактон. Если в систему добавить сульфат меди, 3-карбметоксиалкильные радикалы окислятся до эфиров ненасыщенных монокарбоновых кислот (0,75—0,80 моль на 1 моль пероксидикислоты):



В присутствии хлорида меди образуются эфиры ω-хлоркарбоновых кислот (выход 95%):

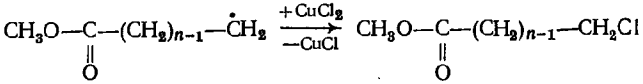
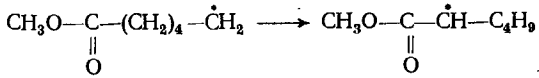


Таблица 79. **Продукции реакции перекисных эфиров** $\left[CH_3-OO-C(CH_2)_n-\underset{\underset{O}{\|}}{C}O-\right]_2$ **с сульфатом железа в метиловом спирте при мольном отношении эфир : соль = 1 : 1**

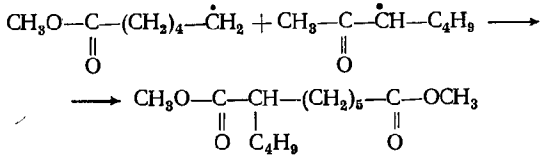
№ опыта	n	Выход, моль на 1 моль перекисного эфира*			
		$CH_3-OOC-(CH_2)_{n-1}-CH_3$	$CH_3-OOC-(CH_2)_{2n}-OO-CH_3$	$CH_3-OOC-(CH_2)_n-COOH$	CO_2
1	2	0,10	0,42	0,97	0,98
2	3	0,12	0,29	0,98	0,96
3	4	0,13	0,41	0,98	0,98
4	5	0,12	0,39	0,94	0,95
5	8	0.11	0,40	0,92	0,91
6	10	0,16	0,35	0,90	0,87

* Получено также (на 1 моль эфира); в опыте 2 0,11 моль γ-бутиролактона и 0,02 моль метилового эфира винилуксусной кислоты; в опыте 4 0,15 моль диметилового эфира додекан-1,12-диовой кислоты; 0,24 моль диметилового эфира 3-*н*-бутилоктан-1,8-диовой кислоты.

В случае 5-карбметоксипентильного радикала происходит перегруппировка с 1,5-миграцией атома Н•



и образованием диметилового эфира 2-*н*-бутилоктан-1,8-диовой кислоты:



ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕКИСЕЙ

3-*трет*-Бутилперокси-3-метилбутановая кислота применяется как инициатор полимеризации фтористого и хлористого винила [12]. Получают ее гипобромированием 4-*трет*-бутилперокси-4-метилпентанона-2 с выходом 70% [12]. Это — жидкость; т. кип. 77 °С (при 13,3 Па); $n_D^{20} = 1{,}4351$.

На основе 3-*трет*-бутилперокси-3-метилбутановой кислоты получают перэфиры и ацилперекиси [16, 17], интересные как инициаторы полимеризации виниловых мономеров.

Пероксидиянтарная кислота тоже применяется как инициатор полимеризации виниловых мономеров [12]. Получают ее из янтарного ангидрида и разбавленной перекиси водорода.

Это — кристаллическое вещество, плавящееся при 128 °С (с разложением) и взрывающееся в пламени, но мало чувствительное к удару и трению. Хорошо растворимо в воде, этиловом спирте и ацетоне, плохо — в диэтиловом эфире [13]. Выше рассмотрены механизм разложения пероксидиянтарной кислоты и свойства образующихся при этом радикалов (стр. 232) [26—28].

На основе пероксидиянтарной кислоты можно синтезировать полиперекисные соединиения с разными по термической стабильности перекисными группами (см. гл. 11).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Davies A. G. e. a.,* J. Chem. Soc., 1953, p. 1541—1547.
2. *Ольдекоп Ю. А. и др.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1970, № 2, с. 109—110.
3. *Галибей В. И. и др.,* Ж. орг. хим., 1970, т. 6, с. 1585—1588.
4. *Юрженко Т. И., Федорова В. А.,* Ж. орг. хим., 1965, т. 1, с. 688—691.
5. *Антоновский В. Л., Ляшенко О. К.,* Ж. орг. хим., 1973, т. 9, с. 1144—1145.
6. *Иванчев С. С., Кузнецов В. И.,* авт. свид. № 451657 (1974); Открытия. Изобр Пром. образцы. Товарн. знаки, 1974, № 14.
7. *Richardson W. H., Kmith R. S.,* J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 3610—3616.
8. *Шрейберт А. И., Бакланов А. В.,* Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 2438—2439.
9. *Kropf H., Bernert C. R.,* «Tetrahedron», 1970, v. 26, p. 1347—1355.
10. *Kropf H., Ball M.,* «Tetrahedron», 1972, v. 28, p. 1391—1401.
11. *Бакланов А. В., Шрейберт А. И.* В кн.: Функциональные органические соединения и полимеры. Труды Волгоградского политехнического ин-та. 1972, с. 31—36.
12. Пат. США 3642755 (1972); С. А., 1972, v. 76, № 24, 111543к.
13. *Карножицкий В.* Органические перекиси. Пер. с фраиц. Под ред. Н. А. Несмеянова. М., Издатиилит. 1961. 154 с.
14. *Иванчев С. С., Кузнецов В. И.,* Ж. орг. хим., 1976, т. 12, с. 2085—2089.
15. *Жеребин Ю. Л. и др.,* Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 1660—1664.
16. *Ольдекоп Ю. А., Чуркина Л. А.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1974, № 4, с. 70—72.
17. *Ольдекоп Ю. А., Чуркина Л. А.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1974, № 6, с. 67—69.
18. *Бакланов А. В.,* канд. дисс. Волгоград. Политехнический ин-т. 1974.
19. *Рахимов А. И.* В кн.: Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Органическая химия и технология органических веществ. М., «Наука». 1974, с. 16—18.
20. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. Т. 1. Под ред. Вайсбергера. Пер. с англ. Под ред. Я. М. Варшавского и И. Ф. Луцеико. М., «Химия». 1967. 531 с.
21. *Richardson W. H. e. a.,* J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 3915—3919.
22. *Жданов Ю. А., Минкин В. И.,* Корреляционный анализ в органической химии. Ростов, Изд. РГУ. 1966. 469 с.
23. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложиых молекул. Пер. с англ. Под ред. Ю. А. Пентина. М., «Мир». 1971. 318 с.
24. *Гинзбург И. М., Тарасов Б. П.,* Ж. орг. хим., 1972, т. 42, с. 2740—2745.
25. *Аганов А. В. и др.* В ки.: Труды II Всесоюзного симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и коиформациям молекул. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград, Нижне-Волжское книжное изд-во. 1974, с. 104—105.
26. *Никишин Г. И. и др.,* Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, № 9, с. 2060—2062.
27. *Никишин Г. И. и др.,* Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 9, с. 2048—2052.
28. *Никишин Г. И. и др.,* Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, № 11, с. 2501—2505.

ГЛАВА 10

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

К настоящему времени получены нитро- и нитратопроизводные органических перекисей, амино- и иминоперекисные соединения, перекисные производные карбаминовых кислот, перекисные нитрилы и др. Некоторые из азотсодержащих перекисных соединений имеют прикладное значение как инициаторы полимеризации виниловых мономеров, как структурирующие и крепящие агенты.

НИТРОСОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕКИСИ (ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ)

Получение нитросодержащих перекисей. Методы синтеза нитросодержащих перекисных соединений можно разделить на две группы: 1) введение перекисной группы в молекулу нитросоединения и 2) введенне нитрогруппы в молекулу органической перекиси.

Способы введения перекисной группы в нитросоединение основаны на известных реакциях.

Окислением *п*-нитроизопропилбензола получают гидроперекись *п*-нитроизопропилбензола — твердое вещество, плавящееся при 40 °С [1].

β-Нитросодержащие перекиси алкилов получены присоединением *трет*-алкилгидроперекисей к 1-нитроолефинам [2]:

$$ROOH + R'CH{=}CHNO_2 \longrightarrow ROO{-}CHR'{-}CH_2NO_2$$

Реакцию проводят в присутствии водного КОН при температуре от —5 до —2 °С. Выход β-нитроалкилперекисей 12—50% (табл. 80). Это — жидкости, перегоняющиеся в вакууме.

Синтез 2-*трет*-бутилперокси-1-нитропропана:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2NO_2$$

К смеси 0,08 моль гидроперекиси *трет*-бутила, 2 мл воды и нескольких капель 35%-ного КОН при —5 °С в токе азота прибавляют 0,04 моль 1-нитропропена и перемешивают в течеиие 2 ч. После отделения осадка к фильтрату добавляют 10 мл диэтилового эфира и 10 мл воды. Эфирный слой отделяют, промывают разбавленной соляной кислотой и снова водой. После сушки и удаления растворителя вакуум-перегонкой выделяют нитроперекись.

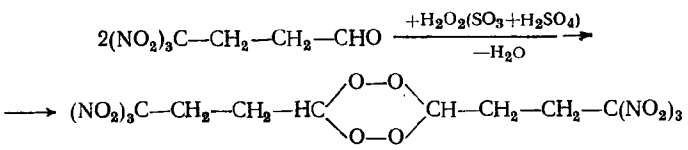
Нитросодержащие перекиси алкилов можно также получить действием *трет*-гидроперекисей на ацетали нитроальдегидов. В работе [3] использован ацеталь нитробензальдегида:

$$O_2NC_6H_4{-}\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}}{-}OCH_3 + (CH_3)_3COOH \longrightarrow O_2NC_6H_4{-}\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}}{-}OO{-}C(CH_3)_3$$

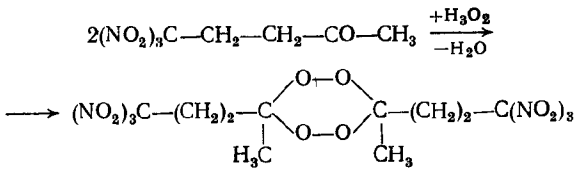
Таблица 80. β-Нитроалкилперекиси ROO—CHR′—CH_2NO_2

R	R′	Выход, %	Т. кип. (при 2,66 Па), °С	n_D^{20}	d_4^{20}
$C(CH_3)_3$	CH_3	18	25—27	1,4260	1,0100
$C(CH_3)_3$	C_2H_5	40	35—37	1,4300	1,0040
$C(CH_3)_3$	C_3H_7-н	50	44—45	1,4328	0,9951
$(CH_3)_2C—C_2H_5$	CH_3	12	35—37	1,4255	1,0090
$(CH_3)_2C—C_2H_5$	C_2H_5	30	37—40	1,4362	1,0060
$(CH_3)_2C—C_2H_5$	C_3H_7-н	38	43—45	1,4368	0,9925
$C(CH_3)_3$	C_6H_5	36	—	1,5078	1,0740

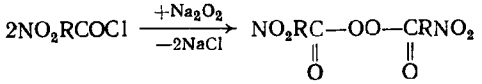
Циклические нитросодержащие диперекиси получают из нитроальдегидов и нитрокетонов. Взаимодействием 4,4,4-тринитробутаналя-1 с 30%-ной перекисью водорода в среде 40%-ного олеума при минус 5 — минус 7 °С получена с выходом 8% циклическая гексанитродиперекись (т. пл. 108—109 °С). Реакция идет по схеме [4, с. 108]:



В более мягких условиях с перекисью водорода реагирует 5,5,5-тринитропентанон-2. Реакция идет с раствором перекиси водорода в диэтиловом эфире при комнатной температуре. Образуется димерная циклическая перекись (выход 71,7%; т. пл. 81—82 °С) [5, с. 298]:

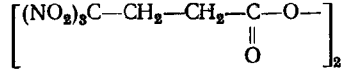


Симметричные нитроацилперекиси получены взаимодействием хлорангидридов нитрокислот (их получают обычно с выходом 75—85%, нагревая кислоту с SO_2Cl_2) и перекиси натрия [6]:



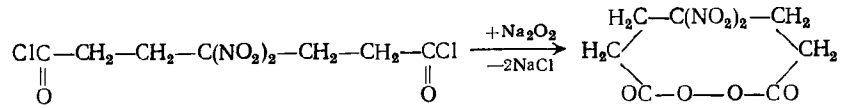
Реакцию проводят при 0—10 °С в воде. Выход нитроацилперекисей 55—89% (табл. 81).

Синтез 4,4,4-тринитробутирилперекиси:



Приливают 10 г (0,04 моль) 4,4,4-тринитробутирилхлорида при интенсивном перемешивании к 2 г (0,025 моль) перекиси натрия, растворенной в 100 мл воды, при 0—10 °С. Через 10 мин кристаллический осадок перекиси отфильтровывают, затем промывают водой и сушат на воздухе. После двукратной перекристаллизации из хлороформа получают 6—6,5 г перекиси. Перекись не разлагается концентрированной азотной кислотой и может быть перекристаллизована из нее.

При реакции хлорангидрида γ,γ-динитропимелиновой кислоты (т. пл. 54—56 °С), приготовленного в виде тонкой суспензии в хлороформе, со свежеприготовленным раствором перекиси натрия при 0—5 °С получена циклическая перекись (т. пл. 111—113 °С) с выходом 88% [4, с. 108]:

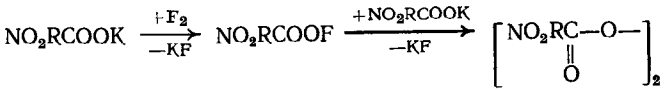


Она не стабильна в кислых средах и, в отличие от 4,4,4-тринитробутирилперекиси, растворяется в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре с разрушением кислород-кислородной связи и образованием γ,γ-динитропимелиновой кислоты.

Таблица 81. Симметричные нитроацилперекиси $\left[NO_2RC(=O)—O—\right]_2$

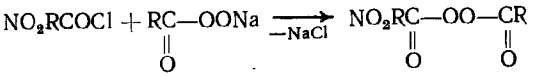
NO_2R	Выход нитроацилперекиси, %	Т. пл., °С	Показатели исходных хлорангидридов
$(NO_2)_3C—CH_2—CH_2$	86	114—115	Т. кип. 128—129 °С (при 13,3 гПа); $n_D^{25}=1,4835$; $d_4^{15}=1,5669$
$Cl(NO_2)_2C—CH_2—CH_2$	59	83—85	Т. кип. 113—114 °С (при 74,5 гПа); $n_D^{20}=1,4822$; $d_4^{20}=1,5399$
$Br(NO_2)_2C—CH_2—CH_2$	89	69—71	Т. кип. 107—108 °С (при 4 гПа); $n_D^{20}=1,5041$; $d_4^{20}=1,7997$
$(NO_2)_3C—CH_2—CH(CH_3)$	61	84—85	Т. кип. 90—91 °С (при 1,33 гПа); $n_D^{20}=1,4740$
$(NO_2)_3C—CH(CH_3)—CH_2$	60	79—80	Т. кип. 110—112 °С (при 4 гПа), $n_D^{20}=1,4783$
$CH_3—C(NO_2)_2—CH_2—CH_2$	55	88—89	—

Перекиси нитроацилов и перекись 4-фтор-4,4-динитробутирила получены фторированием калиевых солей тринитро- и гем-динитрокарбоновых кислот [7]:



Предполагают, что реакция протекает через образование нитроацилгипофторитов.

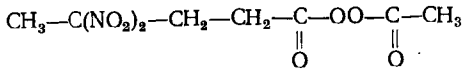
Несимметричные нитроацилперекиси получают по реакции хлорангидридов кислот с натриевыми солями перуксусной и пербензойной кислот [8]:



Чтобы уменьшить щелочное разложение полученной перекиси, реакцию прекращают через 15—20 мин. Выход нитроацилперекиси 38—92%:

Перекись	Выход, %	Т. пл., °С
4,4,4-Тринитробутирилацетила	56	58—58
4,4-Динитровалерилацетила	53	75—76
4-Хлор-4,4-динитробутирилацетила	38	55—56
4-Бром-4,4-динитробутирилацетила	40	72—73
4,4-Динитропимерилдиацетила	50	84—85
4,4,4-Трииитробутирилбензоила	90	101—102
2-Метил-4,4,4-трииитробутирилбензоила	92	63—64
4,4-Дииитровалерилбензоила	88	81—82
4,4-Динитропимерилдибензоила	70	98—99
3,5-Дииитробензоилбензоила	83	121—122

Синтез 4,4-динитровалерилацетнлперекиси:

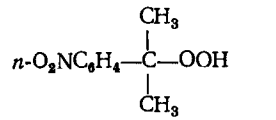
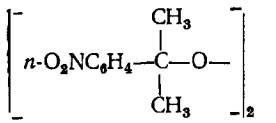
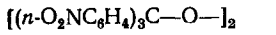
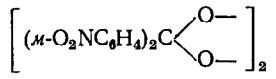
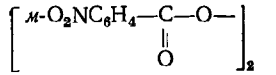
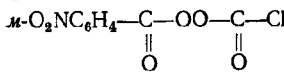
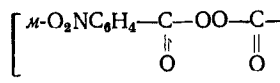
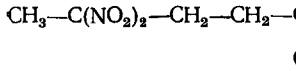
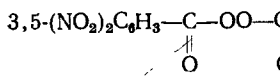
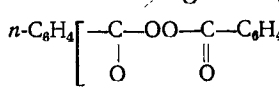


К раствору 1 г (0,01 моль) перуксусиой кислоты в 20 мл хлороформа одиовременио приливают раствор 2,8 г (0,01 моль) хлораигидрида 4,4-диитропеитаиовой кислоты в 30 мл хлороформа и 0,5 г (0,01 моль) едкого натра в 50 мл воды при мииус 3—0 °С и иитеисивиом перемешиваиии. Хлороформиый слой отделяют, промывают водой и после удалеиия растворителя выделяют 1,7 г перекиси. Выход 53%.

Синтез 4,4,4-тринитробутирилбензоилперекиси. Хлораигидрид 4,4,4-тринитробутаиовой кислоты (1,3 г, или 0,005 моль) и 0,2 г (0,005 моль) 1—2%-иого раствора едкого иатра одиовремеиио приливают к раствору 0,8 г (0,005 моль) пербензойиой кислоты в 30 мл хлороформа при 0—5 °С и иитеисивном перемешиваиии. Через 20 мии хлороформиый слой отделяют и промывают водой. После удалеиия растворителя выделяют перекись.

Введение нитрогруппы в органическую перекись осуществляют нитрованием арилперекисных соединений [8—11; 12, с. 550—557] или путем взаимодействия α-хлоралкилперекисей [13; 14, с. 16—21], α-хлоралкиловых эфиров, содержащих

Таблица 82. **Нитроарилперекиси, полученные нитрованием арилперекисей [8; 12, с. 555]**

Нитроарилперекись	Выход, %	Т. пл., °С
	32,5	40—41
	64,0	150—152
	78,0	198—200
	97,99	202—206
	98—100	135—136
	94—98	66—67
	91,0	118—119
	90,0	92—94
	97,9	141—142
	98,6	163—164

перекисную группу [15], или α-хлор(бром)ацилперекисей [16, с. 254] с нитритом серебра.

Нитрование арилперекисей было использовано для получения нитропроизводных гидроперекиси кумила [12, с. 554], перекисей ацилов [8, 9] и аралкилперекисей [17, с. 96] (табл. 82). В случае гидроперекиси кумила и аралкилперекисей нитрогруппа направляется в *пара*-положение, а для остальных перекисей — в *мета*-положение. Для гидроперекиси кумила и перекисей аралкилов из-за их высокой склонности к кислотнокаталитическому разложению наблюдается меньший выход нитропроизводных.

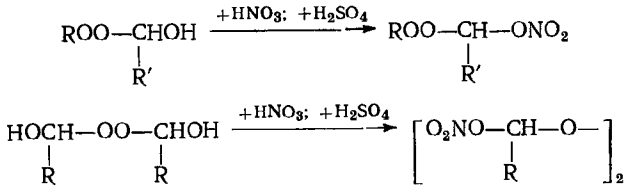
Таблица 83. Синтез *м*-нитробензоил- и *м*-нитробензилиденперекисей [12, с. 552]

Условия реакции: 97,4%-ная HNO_3; соотношение арилперекись:кислота=1 : 10; время реакции 30 мин

Температура нитрования, °С	Выход, нитроарилперекиси, %	Содержание нитроарилперекиси в продукте, %	Температура нитрования, °С	Выход, нитроарилперекиси, %	Содержание нитроарилперекиси в продукте, %
Нитрование перекиси бензоила			Нитрование перекиси бензилидена		
—10	98—100	98,3	—10	84,8	97,3
—5	98,2	98,4	—5	81,7	97,0
0	94,3	96,8	0	61,8	96,8
+5	75,2	90,4	+5	58,2	93,7

Для нитрования арилперекисей следует использовать концентрированную азотную кислоту, не содержащую окислов азота (способствующих разложению перекиси). В табл. 83 и 84 на примере нитрования перекисей бензоила и бензилидена показано влияние температуры и соотношения арилперекись : кислота на выход нитропроизводных. Оптимальная температура не превышает —5 °С, оптимальное соотношение арилперекись : кислота равно 1 : 10. Сокращение времени реакции до 15—20 мин для перекиси бензилидена при прочих оптимальных условиях позволяет повысить выход нитроарилперекиси до 97—99%.

Нитратоалкилперекиси получают этерификацией оксиалкилперекисей смесью азотной и серной кислот [12, с. 556; 18]:



Синтез нитрата оксиметилперекиси $CH_3—OO—CH_2ONO_2$. К 20 г смеси азотной и серной кислот (48,5% HNO_3 и 51,5% H_2SO_4) при 9 °С и интенсивном перемешивании приливают по каплям 1,9 г (0,024 моль) оксиметилперекиси.

Таблица 84. Синтез *м*-нитробензоилперекиси [12, с. 552]

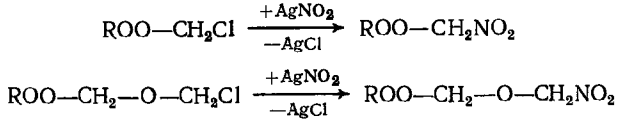
Условия реакции: 96,6%-ная HNO_3; температура —5 °С; время реакции 30 мин

Соотношение ацилперекиси и кислоты	Выход нитроарилперекиси, %	Содержание нитроарилперекиси в продукте, %	Соотношение ацилперекиси и кислоты	Выход нитроарилперекиси, %	Содержание нитроарилперекиси в продукте, %
1:3	76,8	74,0	1:7	96,6	98,2
1:5	98,8	90,1	1:10	99,100	98,2

Общее время реакции 35 мин. Нитроалкилперекись отделяют от обработанной кислоты. Выход продукта 1,85 г (41,7% от теоретического); $n_D^{20}=1{,}4299$; $d_4^{20}=1{,}500$.

Нитраты оксиалкилперекисей представляют собой тяжелые взрывоопасные жидкости.

α-Нитроалкил- и α-нитроалкоксиалкилперекиси можно получить при реакциях α-хлоралкилперекисей [13; 14, с. 16—21] и α-хлоралкиловых эфиров α-оксиалкилперекисей [15] с нитритом серебра:



Так получены следующие α-нитроалкил- и α-нитроалкоксиперекиси:

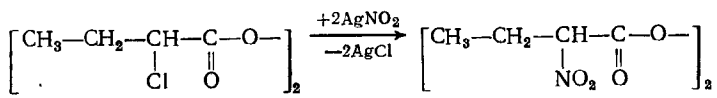
Формула	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}
$CH_3OO—CH_2NO_2$	57	1,4500	1,4397
$O_2NCH_2—OO—CH_2NO_2$	60	1,4398	1,3141
$(CH_3)_3C—OO—CH_2NO_2$	60	1,4331	1,1938
$(CH_3)_3C—OO—CH_2O—CH_2NO_2$	49	1,4328	1,1372

Синтез *трет*-бутилнитрометилперекиси $(CH_3)_3C—OO—CH_2NO_2$. К раствору 2,8 г (0,02 моль) хлорметил-*трет*-бутилперекиси в 20 мл ацетонитрила, охлажденному до 0 °С, добавляют эквивалентное количество нитрита серебра, растворенное в 20 мл ацетонитрила. Выпавший осадок хлорида серебра отфильтровывают. После удаления растворителя и повторного фильтрования выделяют 1,8 г нитроперекисного соединения.

Синтез нитрометилового эфира оксиметил-*трет*-бутилперекиси. К суспензии 3,1 г (0,02 моль) нитрита серебра в 40 мл ацетонитрила при энергичном перемешивании добавляют 3,3 г (0,02 моль) хлорметилового эфира оксиметил-*трет*-бутилперекиси, поддерживая температуру минус 15 — минус 10 °С. Сразу же выпадает осадок хлорида серебра. Смесь выдерживают при 0 — 5 °С в течение 1 ч, затем осадок отфильтровывают, а растворитель удаляют в вакууме.

α-Нитроалкилперекиси, в отличие от β-нитроалкилперекисей, значительно более тяжелые жидкости ($d_4^{20}=1{,}2\div1{,}4$).

α-Нитроацилперекиси получены по реакции α-хлорацилперекиси с нитритом серебра [16, с. 256]:



Синтез α-нитробутирилперекиси. К 2 масс. ч. перекиси α-бромбутирила, растворенной в 20 масс. ч. ацетонитрила, при —2—0 °С прикапывают раствор 4 масс. ч. нитрита серебра в 30 масс. ч. ацетонитрила. После отделения осадка и растворителя (вакуум-перегонкой) получают нитроацилперекись с выходом 45%. Ее очищают, вымораживая из петролейного эфира. Получают нитроацилперекись с т. пл. 16—18 °С. $R_f=0{,}29$ (система — декалин : диэтиловый эфир : петролейный эфир = 1 : 4 : 4; адсорбент — силикагель в закрепленном слое).

Таблица 85. **Заряды на атомах, заселенность связей и энергия молекулярных орбиталей в замещенных перекисях алкилов**

Структура	$Q(O_\alpha)$	$Q(O_\beta)$	$P_{O_\alpha-O_\beta}$	$E_{НВО}$, эВ
$CH_3-O_\alpha O_\beta-CH_3$	—0,59	—0,59	0,38	—10,8
$CH_3-O_\alpha O_\beta-CH_2Br$	—0,60	—0,64	0,33	—10,8
$CH_3-O_\alpha O_\beta-CH_2Cl$	—0,60	—0,63	0,32	—10,8
$CH_3-O_\alpha O_\beta-CH_2NO_2$	—0,59	—0,60	0,37	—11,0
$O_2N-CH_2-O_\alpha O_\beta-CH_2NO_3$	—0,59	—0,59	0,37	—11,1

Физико-химические свойства нитросодержащих перекисей определяются взаимным влиянием нитро- и перекисной групп. В отличие от галогеиа (Cl, Br), под влиянием которого разрыхляется О—О-связь, нитрогруппа в α-положении оказывает меньшее влияние на заселенность связи; наблюдается лишь некоторое понижение энергии низшей вакантной орбитали НВО (табл. 85) [19].

Расчет заселенности в возбужденном состоянии (когда один электрон переходит с верхней занятой на иижнюю незаполненную МО) показывает, что для всех указанных в таблице перекисей кислород-кислородная связь становится слаборазрыхляющей ($p_{O_\alpha-O_\beta} \cong 0{,}05$), за исключением нитросодержащих перекисей. Для них связь О—О сохраняет связывающий характер $p_{O_\alpha-O_\beta} \approx \approx 0{,}35$, и, следовательно, можно предположить, что введение нитрогруппы стабилизирует алкилперекись.

Взаимное влияние перекисной и нитрогрупп проявляется в колебательных спектрах нитросодержащих перекисей (табл. 86 и 87). При введении алкилпероксигруппы в молекулу нитрометана, как и в случае других электроноакцепторных заместителей [20], полоса антисимметричных валентных колебаний NO_2-группы смещается в сторону высоких частот, а полоса симметричных колебаний смещается в сторону меньших частот. Введение нитрогруппы в перекись алкила мало влияет на частоту валентных колебаний О—О-группы ($\nu_{O-O} = 850$ см$^{-1}$).

В нитроацилперекисях, как и в случае незамещенных перекисей, полоса валентных колебаний представляет собой дублет

Таблица 86. **Частота валентных колебаний нитрогруппы в алкилпероксинитрометанах**

Соединение	$\nu_{асим}$, см$^{-1}$	$\nu_{сим}$, см$^{-1}$	Соединение	$\nu_{асим}$, см$^{-1}$	$\nu_{сим}$, см$^{-1}$
CH_3NO_2	1578	1391	$(CH_3)_3C-OO-CH_2NO_2$	1600	1310
$CH_3-OO-CH_2NO_2$	1620	1295	$O_2NCH_2-OO-CH_2NO_2$	1620	1295

(рис. 28, спектр *1*) с расщеплением, равным 25—36 см$^{-1}$ (см. табл. 87). Соотношение интенсивностей обратное по сравнению с ангидридом (расщеплеиие равно 70 см$^{-1}$). Введение электроноакцепторных заместителей (нитрогрупп) повышает, а введение электронодонорных (метильных групп, особенно в α-положение) понижает частоту валентных колебаний карбонильной группы в перацильном остатке. На частоту валентных колебаний нитрогруппы большое влияние оказывает ближайшее окружение. Частота несимметричных валентных колебаний NO_2-группы уменьшается в ряду: $NO_2 > Cl > Br > CH_3$. В обратной последовательности изменяется частота симметричных валентных колебаний (исключение составляет хлор). Валентные колебания перекисной группы ν_{O-O} несколько выше для перекиси с электроноакцепторной тринитрометильной группой и смещаются в низкочастотную область с введением электронодонорных заместителей.

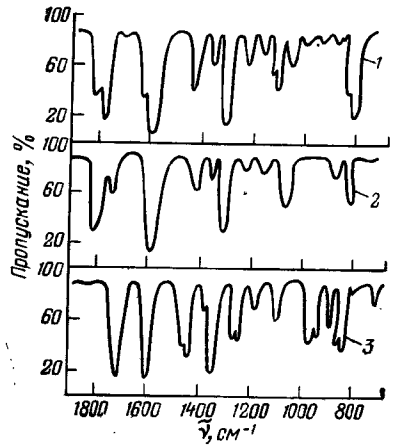


Рис. 28. ИК-спектры:
1 — перекись 4,4,4-тринитробутирила; *2* — ангидрид 4,4,4-тринитробутановой кислоты; *3* — 4,4,4-тринитробутановая кислота.

Термическое разложение нитроацилперекисей в отсутствие разбавителя сопровождается сильным повышением температуры. Разложение в поваренной соли или кварцевом песке (соотношение перекись : разбавитель равно 1 : 50) в атмосфере инертного газа идет без повышения температуры, но с самоускорением (рис. 29) [12, с. 563]. Конечные продукты не влияют на процесс разложения.

Кинетические кривые термического разложения обрабатывали по уравнению

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha)^m\alpha^n$$

где α — степень разложения перекиси, член $(1-\alpha)^m$ характеризует уменьшение концентрации перекиси в процессе разложения, а член α^n характеризует развитие «активных» центров этого процесса. При небольших α первый член равен 1, и значение n находят из графической зависимости $\lg(d\alpha/d\tau) - \lg\alpha$ по наклону прямой. Дифференцирование уравнения позволяет придти к соотношению $\alpha_\infty = n/(m+n)$, где α_∞ — степень разложения перекиси в точке перегиба. Найденные значения n и m приведены в табл. 88. Графически зависимость

$$[d\alpha/d\tau] - [(1-\alpha)^m\alpha^n]$$

Таблица 87. Частота валентных колебаний основных групп в перекисях нитроацилов

Перекисное соединение	$\nu_{C=O}$, см$^{-1}$		$\nu^{асим}_{NO_2}$, см$^{-1}$	$\nu^{сим}_{NO_2}$, см$^{-1}$	ν_{C-O}, см$^{-1}$	ν_{C-OO-C}, см$^{-1}$	ν_{O-O}, см$^{-1}$
$[(NO_2)_3C-CH_2-CH_2-C(=O)-O-]_2$	1824	1792	1598	1301	1148	1054	909
$[Cl(NO_2)_2C-CH_2-CH_2-C(=O)-O-]_2$	1801	1786	1596	1300	1130	1052	900
$[Br(NO_2)_2C-CH_2-CH_2-C(=O)-O-]_2$	1806	1780	1584	1306	1122	1050	890
$[CH_3(NO_2)_2C-CH_2-CH_2-C(=O)-O-]_2$	1814	1780	1560	1321	1121	1052	900
$[(NO_2)_3C-CH_2-CH(CH_3)-C(=O)-O-]_2$	1792	1756	1574	1300	1146	1056	860
$(NO_2)_3C-CH_2-CH_2-C(=O)-OO-C(=O)-CH_3$	1812	1786	1598	1305	1174	1055	855
$CH_3(NO_2)_2C-CH_2-CH_2-C(=O)-OO-C(=O)-CH_3$	1807	1780	1556	1317	1156	1048	845

Таблица 88. Кинетические параметры термического разложения нитроацилперекисей в сравнении с бутирил- и пропионилперекисями в гетерогенной системе

Перекись	Температура разложения, °С	$\tau_{0,5}$, мин	α_∞	n	m	k	tg φ	E, кДж/моль	$E_{1/2}$ (НКЭ)	σ	lg A (A в с$^{-1}$)
4,4,4-Триннтробутирила	95	178	0,50	0,667	0,667	0,0211	9,2	173,0	—0,29	1,37	21,8
	100	78	0,52	0,685	0,631	0,0475					
	105	39	0,53	0,714	0,635	0,0960					
	115	9	0,59	0,815	0,571	0,4110					
4-Фтор-4,4-динитробутирила	95	91	0,50	0,667	0,667	0,414	8,4	163,7	—0,30	1,30	20,9
	105	25	0,55	0,715	0,715	0,1480					
	115	6	0,61	0,816	0,816	0,6510					
4,4-Динитровалерила	95	44	0,49	0,662	0,668	0,0861	8,0	156,6	—0,33	1,02	19,9
	100	28	0,50	0,667	0,667	0,1260					
	105	15	0,53	0,692	0,613	0,2520					
	110	8	0,60	0,792	0,527	0,4740					
Бутирила	60	124	0,52	0,682	0,629	0,0299	6,0	127,5	—0,42	0,07	15,9
	70	40	0,53	0,691	0,611	0,0936					
	80	12	0,55	0,706	0,578	0,3170					
Пропионила	75	23	0,53	0,688	0,607	0,239	5,9	113,5	—0,42	0	15,5
	80	13	0,55	0,717	0,583	0,384					
	85	6	0,57	0,738	0,555	0,681					

является прямой линией. Из наклона прямых определены константы скорости термического разложения. Наблюдают линейную зависимость $\lg k$—$1/T$, что указывает на подчинение термического разложения уравнению Аррениуса.

Особенностью разложения нитроацилперекисей в гетерогенной системе является высокий предэкспоненциальный множитель; это

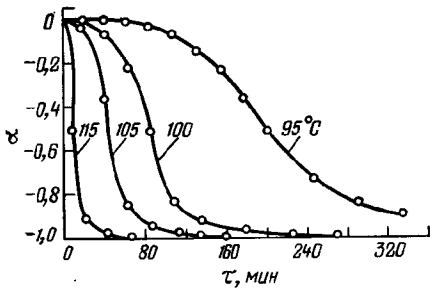


Рис. 29. Кинетические кривые термического разложения перекиси 4,4,4-тринитробутирила при разной температуре.

связано, по-видимому, как и в случае бризантных взрывчатых веществ, с таким механизмом, когда каждое столкновение «активной» частицы приводит не к одному акту, а, по крайней мере, к 10^5—10^9 элементарных актов. Энергия активации разложения возрастает с введением электроноакцепторных нитрогрупп. Наблюдается хорошая корреляция констант скорости термического разложения с σ-константами (определенными из соотношения логарифмов констант диссоциации соответствующих нитрокарбоновых кислот и незамещенной перекиси пропионила и представленными в табл. 88). Абсолютные значения ρ для 333,3, 357,1 и 370,4 К соответственно растут (—1,78, —1,50, —1,25), что связано с уменьшением электронной плотности на реакционном центре (на атомах О перекисной группы) при введении электроотрицательных заместителей. Этот вывод согласуется с изменением потенциалов полуволн восстановления ($E_{1/2}$) в рассматриваемом ряду перекисей (см. табл. 88).

Термическое разложение нитроацилперекисей (концентрация их $0{,}5\cdot10^{-2}$—$2\cdot10^{-2}$ моль/л) в органических растворителях (четыреххлористый углерод, хлорбензол) протекает по первому порядку (табл. 89) [21]. Наличие α-нитрогруппы ускоряет, а наличие γ-нитрогруппы замедляет скорость разложения нитробутирилперекиси по сравнению с перекисью бутирила. Повышение термической стабильности γ-нитробутирилперекисей объясняется —I-эффектом гем-динитро- и тринитрометильных групп, передаваемым по цепи углеродных атомов и уменьшающим электронную плотность на перекисных кислородах, что ослабляет отталкивание противостоящих друг другу отрицательных концов диполей в О—О-связи.

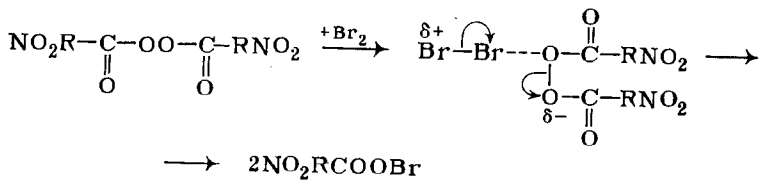
Нитрогруппа в α-положении влияет на О—О-связь не только за счет —I-эффекта; здесь проявляются эффект поля (F-эффект) и стерические факторы, приводящие к разрыхлению О—О-связи.

Таблица 89. **Константы скорости термического разложения (k_1) нитро- и галогензамещенных перекисей ацилов и их реакций с бромом (k_2)**

Перекись	Температура разложения, °С	$k_1\cdot10^4$, с$^{-1}$	$k_2\cdot10^4$, с$^{-1}$	$\beta=\frac{k_1}{k_2}$
Бутирила	80	1,28	3,56	2,0
	90	2,95	6,98	2,4
2-Нитробутирила	60	3,82	8,50	2,2
	70	9,62	25,81	2,5
4,4,4-Тринитробутирила	95	0,09	0,22	2,1
	100	0,17	0,61	3,4
	110	0,66	2,80	3,5
4-Фтор-4,4-динитробутирила	95	0,12	0,29	2,4
	100	0,25	0,58	2,8
	110	0,86	2,60	2,6
2-Метил-4,4,4-тринитробутирила	40	0,35	0,75	2,1
	50	2,02	4,88	2,2
2-Хлорбутирила	50	6,40	15,45	2,5
	60	20,51	53,32	2,6
2,2-Дихлорпропионила	50	8,25	23,20	2,8
	60	25,83	77,49	3,0

Из результатов квантовохимических расчетов (см. табл. 85) видно, что в нитроалкилперекисях введение в α-положение галогена или нитрогруппы действительно уменьшает p_{O-O}. Наличие метильной группы в α-положении благодаря +I-эффекту и стерическим факторам также способствует разложению нитроацилперекиси.

Добавка брома ($1\cdot10^{-2}$ моль/л) более чем в 2,5—3 раза ускоряет разложение нитроацилперекисей. Ускорение, возможно, связано с образованием полярного переходного состояния, приводящего к промежуточным нитроацилгипобромитам:



На это, в частности, указывает большее ускорение разложения при введении в ацилперекись электроноакцепторных заместителей (нитрогруппа, галоген). Нитроацилгипобромиты менее способны к реакциям присоединения по C=C-связи, чем незамещенные ацилгипобромиты. При нагревании нитроацилгипобромиты разлагаются с образованием бромнитропарафинов:

$$NO_2RCOOBr \longrightarrow BrRNO_2 + CO_2$$

При термическом разложении нитроацилперекисей в присутствии брома основным продуктом как раз и являются бромнитропарафины (табл. 90) [21], в отличие от процесса в отсутствие брома, когда основной реакцией является димеризация нитроалкильных радикалов [22]. Пропильные радикалы, образующиеся при разложении перекиси бутирила, вступают в конкурирующие реакции с бромом и растворителем:

$$CH_3-CH_2-\dot{C}H_2 \xrightarrow{+CCl_4} CH_3-CH_2-CH_2Cl + \cdot CCl_3$$

$$CH_3-CH_2-\dot{C}H_2 \xrightarrow{+Br_2} CH_3-CH_2-CH_2Br + Br\cdot$$

$$2\cdot CCl_3 \longrightarrow CCl_3-CCl_3$$

Из продуктов реакции, действительно, выделен гексахлорэтан (0,3 моль на 1 моль перекиси). Высокий выход 1-бром-3,3,3-тринитропропана и большое ускорение реакции (табл. 90) обусловлены, видимо, наряду с радикальным механизмом и протеканием реакции через образование 4,4,4-тринитробутирилгипобромита по рассмотренной ранее схеме. Высокий выход (65%) 1,1,1,6,6,6-гексанитрогексана доказывает малую реакционную способность γ,γ,γ-тринитропропильных радикалов и их склонность к димеризации:

$$2(NO_2)_3C-CH_2-\dot{C}H_2 \longrightarrow (NO_2)_3C-(CH_2)_4-C(NO_2)_3$$

Из приведенных примеров следует, что нитроацилперекиси можно использовать для синтеза труднодоступных полинитропарафинов.

Таблица 90. **Продукты термического разложения (на 1 моль перекиси) перекисей ацилов и их реакций с бромом**

Перекись	Получено при термическом разложении (105 °С, соотношение перекиси и CCl_4 равно 1 : 10)	Получено при реакции с бромом (110—115 °С, 12 ч, 0,05 моль перекиси, 0,01 моль Br_2 и 20 мл CCl_4)
Бутирила	0,24 моль C_6H_{14} и 1,80 моль CO_2	0,17 моль C_6H_{14}, 0,01 моль C_3H_7Br, 0,50 моль C_3H_7Cl и 1,86 моль CO_2
4,4,4-Тринитробутирила	0,65 моль 1,1,1,6,6,6-гексаинитрогексана (т. пл. 163—164 °С) и 1,92 моль CO_2	0,07 моль 1,1,1,6,6,6-гексаинитрогексана (т. пл. 163—164 °С), 1,20 моль 1-бром-3,3,3-тринитропропана (т. кип. 70 °С при 2,66 гПа) и 1,88 моль CO_2
4,4,-Динитровалерила	0,6 моль 2,2,7,7-тетранитрооктаиа (т. пл. 123 °С) и 1,89 моль CO_2	0,17 моль 2,2,7,7-тетранитрооктаиа (т. пл. 122—123 °С), 0,60 моль 1-бром-3,3-диинитробутаиа (т. кип. 90 °С при 4 гПа) и 1,86 моль CO_2.

Примечание. При термическом разложении перекиси бутирила получено также 0,18 моль *н*-пропилбутирата (на 1 моль перекиси), а при ее реакции с бромом — 0,25 моль *н*-пропилбутирата.

Взрывоопасность нитроперекисей. Введение нитрогрупп в молекулу перекиси значительно изменяет ее чувствительность к механическим воздействиям. Например, чувствительность симметричных нитроацилперекисей к удару заметно зависит от числа нитрогрупп в молекуле (а также от введения галогена в нитроацилперекись):

Перекись	Чувствительность к удару, %
Бензоила	64
4,4,4-Тринитробутирила	80
2-Метил-4,4,4-триинитробутирила	90
4-Хлор-4,4-диинитробутирила	20
4-Бром-4,4-динитробутирила	30
4,4-Динитровалерила	40

Примечание. Чувствительность к удару определяли по ГОСТ 4545—48 (груз 49 Н, высота 25 см).

Наличие заместителя (CH_3) в α-положении повышает чувствительность перекиси к удару [12, с. 551]. Если исходить из того, что первоначальной стадией взрыва при механических воздействиях является локальный разогрев [51, 52], то можно считать, что чувствительность перекиси к удару определяется энергией разрыва О—О-связи: более высокая чувствительность перекиси 2-метил-4,4,4-тринитробутирила (90%) согласуется с низкой энергией активации ее разложения в гетерогенных условиях (105 кДж/моль) [53].

Высокую чувствительность перекиси бензоила к удару можно объяснить ее большой склонностью к индуцированному разложению. Интересно, что автором замечены противоположные влияния галогена: галоген в перекисях нитроацилов умеиьшает их чувствительность к удару, а галоген в ароматических нитросоединениях повышает их чувствительность к удару [53, с. 299].

Чувствительность к удару несимметричных нитроацилацетилперекисей значительно выше [12], чем для симметричных перекисей:

Перекись	Чувствительность к удару*, %
4,4,4-Тринитробутирилацетила	100
4-Хлор-4,4-диинтробутирилацетила	50
4-Бром-4,4-динитробутирилацетила	65
Диперекись-4,4-динитропимерилднацетила	100

* Груз 49 Н, высота 25 см.

Видно, что увеличение числа перекисных групп повышает чувствительность к удару, а наличие галогена в γ-положении снижает эту величину.

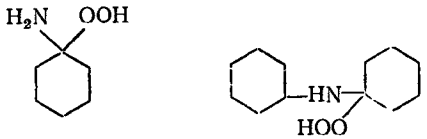
АМИНОПЕРЕКИСИ (ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ)

При рассмотрении химических свойств гидроперекисей, перекисей алкилов и ацилов и перэфиров было показано, что перекисные соединения легко реагируют с аминами с разрывом О—О-связи.

Длительное время считалось невозможным получать соединения, содержащие в молекуле и перекисную и аминогруппу. Однако к настоящему времени благодаря работам Рихе [23—26] и Хавкинса [27—31] аминоперекисные соединения стали доступным классом веществ; изучены методы их синтеза и некоторые свойства.

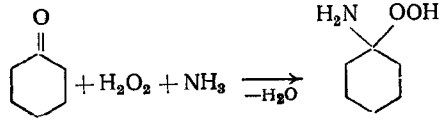
Синтез аминоперекисей. Перекисные соединения, содержащие первичную, вторичную и третичную аминогруппы, образуются при автоокислении циклических аминов (N в цикле) и других азотсодержащих гетероциклических соединений (см. обзор [32]).

При фотоокислении циклогексил- и дицнклогексиламина, сенсибилизированном бензофеноном, были выделены [31] соответственно гидроперекиси циклогексил- и дициклогексиламина



которые, однако, быстро разлагаются.

Простым методом синтеза 1-гидропероксициклогексиламина является реакция циклогексаноиа с перекисью водорода и аммиаком [27]:



30%-иую перекись водорода (70 мл) добавляют к перемешиваемой смеси циклогексанона (49 г, или 0,5 моль), метилового спирта (30 мл) и аммиака (d=0,880, 55 мл), содержащей 0,5 г (0,001 моль) натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, при температуре не выше 25 °С в течение 1 ч. Выпавший 1-гидропероксициклогексиламин (57 г, 0,4 моль), промывают холодной водой и петролейным эфиром и перекристаллизовывают из ацетоиа. Т. пл. 57—58 °С (с разложением). 1-Гидропероксициклогексиламин при комнатной температуре тоже быстро разлагается.

На основе алициклических кетонов по аналогичной методике получены различные α-гидропероксициклоалкиламины (табл. 91) [28]. Все синтезированные соединения стабильны при комнатной температуре.

При реакциях алициклических кетонов и алифатических альдегидов с первичными аминами и перекисью водорода получают N-замещенные α-гидропероксиалкил(циклоалкил)амины [30]:

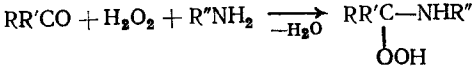
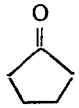
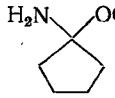
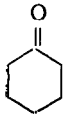
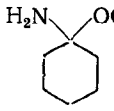
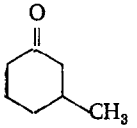
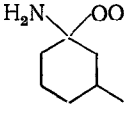
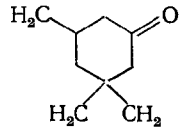
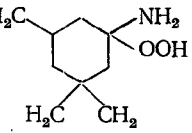
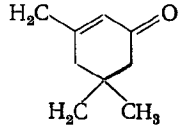
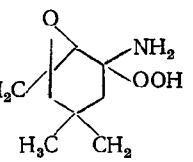
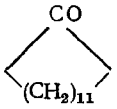
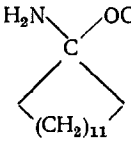
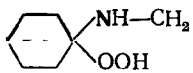


Таблица 91. α-Гидропероксициклоалкиламины

Исходный кетон	Взято кетона, г	α-Гидропероксициклоамин	Получено гидропероксициклоалкиламина, г	Т. пл.**, °С
	45,0		55,0	69,5—70,0
	49,0		57,0	57—58
	28,0		32,0	44—45
	44,0		48,1	67—67,5
	82,8		80,0	74,0
	60,6*		57,6	76—77

* Добавляют еще 3 г ацетата аммония. ** С разложением.

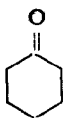
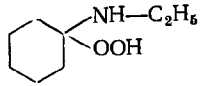
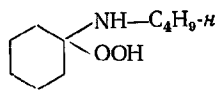
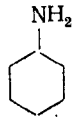
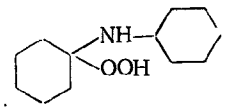
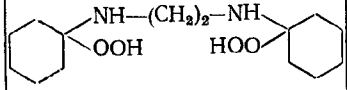
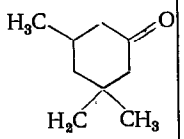
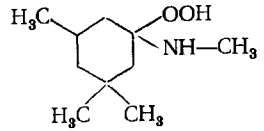
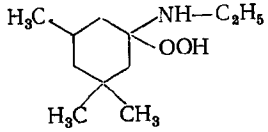
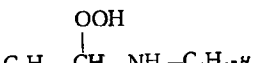
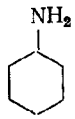
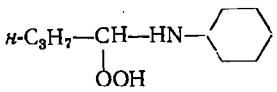
Синтез 1-гидроперокси-N-метилциклогексиламина:



а. Циклогексанон (33,3 г, 0,337 моль) добавляют к 30%-ной перекиси водорода (38 мл), охлаждают ниже 10 °С и постепенно добавляют 40%-ный раствор метиламина (40 мл, 0,444 моль). Выпадающий осадок промывают водой и диэтиловым эфиром и сушат. Выход продукта 14,9 г (30%); т. пл. 78—79 °С (табл. 91).

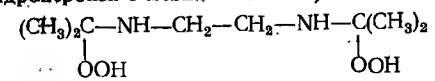
б. Добавляют 10 мл 39%-ного раствора метиламина в этиловом спирте к охлаждевной суспензии 1,1-дигидроксициклогексилперекиси (10 г, 0,04 моль) в 20 мл воды и перемешивают.

Таблица 92. **N-Замещенные α-гидропероксиалкил(циклоалкил)амины**

Исходный кетон	Исходный амин	N-Замещенный α-гидропероксиамин		
		формула	получено, г	т. пл., °С
	$C_2H_5NH_2$		50,3	82—83
Тот же	$н\text{-}C_4H_9NH_2$		—	—
»			52,5	88—89
»	$H_2NCH_2—CH_2NH_2$		52,4	126—127
	CH_3NH_2		8,2	63—65
Тот же	$C_2H_5NH_2$		11,8	71—74
$н\text{-}C_3H_7—CHO$	$н\text{-}C_4H_9NH_2$		18,0	43—44
Тот же			51,7	83—84

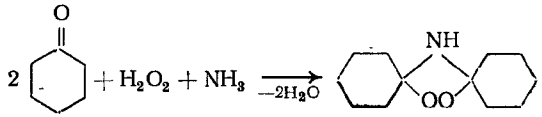
N-Замещенные α-гидропероксиалкил(циклоалкил)амины, синтезированные по первому методу, приведены в табл. 92.

Синтез 1,2-(1-гидропероксн-1-метилэтиламино)-этана:



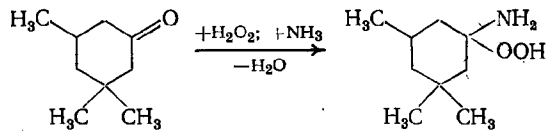
Раствор 1,2-диаминоэтаиа (15 г, 0,25 моль) в 50 мл этилового спирта охлаждают до —20 °С и обрабатывают холодной (—10 °С) смесью ацетона (30 г, 0,5 моль) и этилового спирта (25 мл). К раствору при —20 °С постепенно добавляют 30%-ную перекись водорода (60 мл). Затем 30 мин выдерживают смесь при —20 °С. Кристаллическую дигидроперекись отфильтровывают (получено 40,5 г, 75%), промывают холодным диэтиловым эфиром и сушат. Т. пл. 77—79 °С. Дигидроперекись легко разлагается при комнатной температуре.

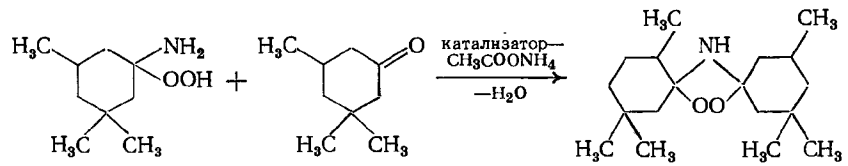
При взаимодействии циклогексанона и перекиси водорода в мольном отношении 2 : 1 в присутствии аммиака образуется не гидропероксициклогексиламин, а 1,1′-пероксидициклогексиламин [27]:



К раствору циклогексанона (90 г, 0,91 моль) в смеси аммиака (50 мл), воды (20 мл) и метилового спирта (45 мл), содержащей 1 г (0,002 моль) натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, постепенно добавляют 30%-ную перекись водорода (70 мл) при 20 °С. Раствор насыщают газообразным аммиаком и выдерживают при комнатной температуре в течение 48 ч. Выпавшие кристаллы 1,1′-пероксидициклогексиламина очищают перегонкой. Получено 75,7 г продукта; т. кип. 94—97 °С (при 5,34 Па) и 130—140 °С (при 19,95 гПа); т. пл. 40—42 °С (из петролейного эфира или водного этанола).

В табл. 93 приведены константы полученных таким образом симметричных пероксициклоалкиламинов [28]. Введение заместителей в кольцо препятствует синтезу. В случае дигидроизофорона реакция останавливается на стадии соответствующего α-гидропероксиамина. Для дальнейшего получения 3,5,5,3′,5′,5′-гексаметил-1,1′-пероксидициклогексиламина промежуточный α-гидропероксиамин вновь обрабатывают дигидроизофороном:

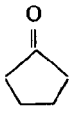
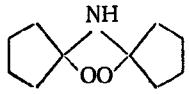
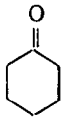
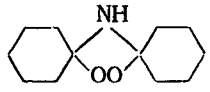
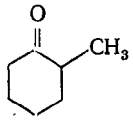
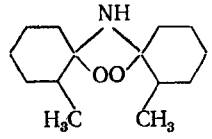
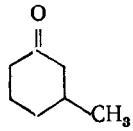
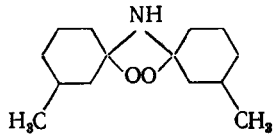
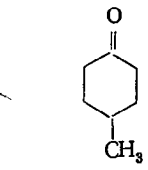
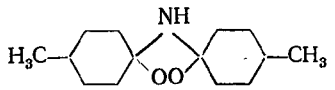
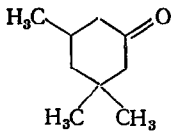
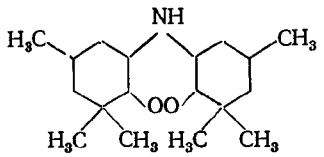
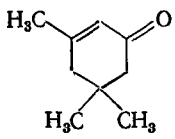
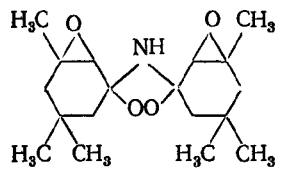




Симметричные пероксиамины могут быть получены за сравнительно короткий промежуток времени.

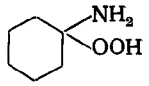
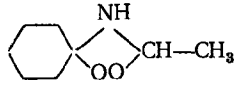
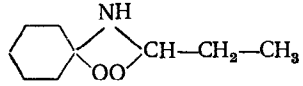
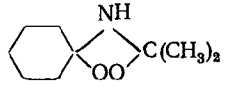
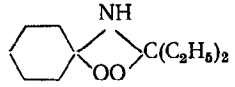
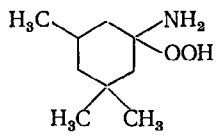
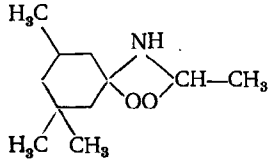
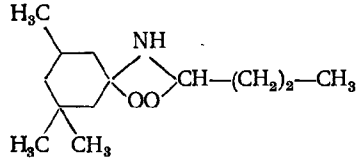
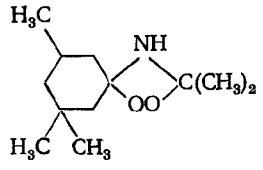
Синтез 1,1′-пероксндциклогексиламина [33]. Смесь 12,3 г (≈0,4 моль) перекиси водорода и 0,1 г ($8 \cdot 10^{-4}$ моль) оксиэтандифосфоновой кислоты, растворенную в 90,7 г (0,9 моль) циклогексанона, нагревают в стальном реакторе до 60 °С и в течение 5 мин при перемешивании вводят туда 6,51 г (≈0,4 моль) жидкого аммиака. Перемешивают еще 1 ч и упаривают реакционную смесь на роторном испарителе при 40 °С и давлении 2 гПа. После отгонки основной части циклогексанона добавляют 20 мл воды и отгоняют оставшийся кетон. Получают 73,5 г пероксиамина (выход 97%).

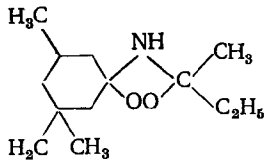
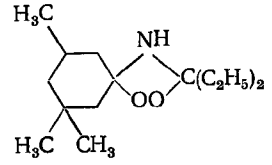
Таблица 93. **Симметричные пероксициклоалкиламины**

Исходный кетон		Синтезированный пероксициклоалкиламин			
формула	количество, г	формула	количество, г	т. кип., °С	т. пл., °С
	75,5		56,0	71 (при 6,65—13,3 Па)	22—23
	90,0		75,7	94 (53,3 Па)	40—42
	51,0		3,9	97—100 (9,3 Па)	—
	51,0		27,1	105 (26,6 Па)	—
	50,0		35,4	—	119—121
	28,0*		—	126—128 (53,3 Па)	—
	8,5*		4,0	148—152 (6,65—13,3 Па)	123—124

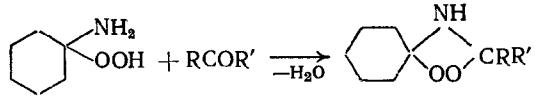
* Кетон обрабатывают в присутствии ацетата аммония соответствующим α-гидропероксиамином в спирте (метиловый, этиловый) при 0 °С в течение 4—21 сут.

Таблица 94. **Несимметричные пероксиамины**

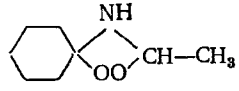
Исходный альдегид или кетон	Полученный пероксиамин: формула	Полученный пероксиамин: т. кип., °С
Исходный α-гидропероксиамин 		
$CH_3—CHO$		54 (при 32,2 Па)
$CH_3—CH_2—CHO$		89 (40 Па)
$CH_2—CO—CH_3$		56—61 (52,3 Па)
$C_2H_5—CO—C_2H_5$		82—84 (20 Па)
Исходный α-гидропероксиамин 		
$CH_3—CHO$		68—74 (66,5 Па)
$CH_3—CH_2—CH_2—CHO$		96—98 (80 Па)
$CH_3—CO—CH_3$		76—78 (133,3 Па)

Исходный альдегид или кетон	Полученный пероксиамин: формула	Полученный пероксиамин: т. кип., °С
$CH_2—CO—C_2H_5$		74—78 (52,3 Па)
$C_2H_5—CO—C_2H_5$		96—100 (66,5 Па)

Несимметричные пероксиамины получают реакцией α-гидропероксиаминов с альдегидами или кетонами [27, 28]:



Синтез пероксициклогексилэтиламина:



1-Гидропероксициклогексиламин (13,1 г, 0,11 моль) добавляют порциями к охлажденному, перемешиваемому раствору ацетальдегида (5,4 г, 0,12 моль) в 10 мл воды и выдерживают раствор при 0 °С в течение суток. Продукт экстрагируют диэтиловым эфиром, а экстракт перегоняют с выделением циклогексанона и следующих фракций (в г):

20—50 °С (при 66,5 Па)	2,9
50—55 °С (» »)	2,3
55—65 °С (» »)	3,3

Вторую и третью фракции объединяют и вновь перегоняют, отбирая фракцию, выкипающую при 54 °С (табл. 94).

α-Аминоперекиси получают по реакции вторичного амина, формальдегида и гидроперекиси, напоминающей реакцию Манниха [23]:

$$R_2NH + HCHO \longrightarrow R_2N—CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{+R'OOH} R_2N—CH_2OOR'$$

В качестве вторичных аминов были взяты диметил-, диэтил- и дициклогексиламины, пиперидин и пиперазин; из гидроперекисей

Таблица 95. α-Аминоалкилперекиси

Формула	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
$(C_2H_5)_2N—CH_2—OO—C(CH_3)_3$	31 (при 133,3 Па)	1,4170	0,8540
$(C_3H_7)_2N—CH_2—OO—C(CH_3)_3$	54 (266,6 Па)	1,4260	0,8520
$CH_2=CH—CH_2)_2N—CH_2—OO—C(CH_3)_3$	55 (266,6 Па)	1,4395	0,8782
	71—73 (400 Па)	1,4460	0,9227
$(C_2H_5)_2N—CH_2—OO—C(CH_3)_2—C_2H_5$	46 (266,6 Па)	1,4240	0,8625
$(C_3H_7)_2N—CH_2—OO—C(CH_3)_2—C_2H_5$	69 (266,6 Па)	1,4310	0,8597
	83 (3)	1,4520	0,9236
$(C_2H_5)_2N—CH_2—OO—C_6H_{13}$-*трет*	65 (266,6 Па)	1,4265	0,8644
$(C_3H_7)_2N—CH_2—OO—C_6H_{13}$-*трет*	81 (266,6 Па)	1,4325	0,8585
$(CH_2=CH—CH_2)_2N—CH_2—OO—C_6H_{13}$-*трет*	76 (133,3 Па)	1,4460	0,8785
	83 (133,3 Па)	1,4520	0,9176

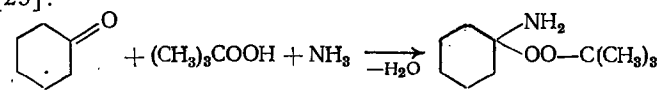
использовали этил-, *трет*-бутил- и кумилгидроперекиси. Выход α-аминоперекисей 60—84%. Идентичные α-аминоперекиси можно получить при смешении эквимольных количеств оксиметил-*трет*-алкилперекиси и вторичного амина при —10 и —30 °С (табл. 95) [17, с. 116].

При реакции *трет*-бутилгидроперекиси с ацетальдегидом и аммиаком получен 1,1-ди-*трет*-бутилпероксидиэтиламин [29]:

$$2(CH_3)_3COOH + CH_3—CHO + NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} [(CH_3)_3C—OO—CH(CH_3)—]_2NH$$

Ацетальдегид (9 г, 0,2 моль) при температуре не выше —5 °С обрабатывают 70%-ной *трет*-бутилгидроперекисью (26,6 г, 0,2 моль) и аммиаком (d=0,880, 20 мл). Идет экзотермическая реакция. Затем насыщают реакционную смесь газообразным аммиаком и выдерживают при 0 °С в течение суток. Продукт экстрагируют диэтиловым эфиром. Эфир, непрореагировавшие альдегид и гидроперекись удаляют в вакууме, а диперекись перегоняют. Получают 4,8 г продукта (т. кип. 35—37 °С при 66,5 Па). После повторной перегонки получают 2,4 г более чистой фракции (т. кип. 67—68 °С при 200 Па), которая затвердевает при —20 °С. Твердый продукт отфильтровывают и промывают холодным петролейным эфиром; т. пл. продукта 34—35,5 °С.

Циклогексанон реагирует с гидроперекисью *трет*-бутила и аммиаком, образуя 1-*трет*-бутилпероксициклогексиламин [29]:

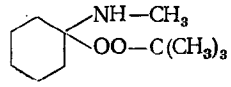


Циклогексанон (70 г, 0,7 моль), 70%-ную *трет*-бутилгидроперекись (100 г, 0,7 моль) и аммиак (d=0,880, 105 мл) перемешивают в 100 мл этилового спирта при охлаждении. Смесь насыщают газообразным аммиаком и выдерживают в течение 12 ч при 0 °С. Продукт экстрагируют диэтиловым эфиром. Из эфирного экстракта вакуум-перегонкой выделяют 66 г 1-*трет*-бутилпероксициклогексиламина (т. кип. 43—46 °С при 133,3 Па). После повторной перегонки получают более чистый продукт (т. кип. 36—38 °С при 66,5 Па).

α-*трет*-Бутилпероксиаминыполучены при реакции альдегидов и алициклических кетонов с гидроперекисью *трет*-бутила и первичными аминами [30]:

$$RCOR' + (CH_3)_3COOH + R''NH_2 \longrightarrow RR'C(OO—C(CH_3)_3)—NHR''$$

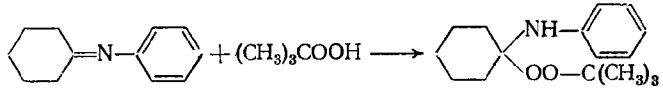
Синтез N-метил-1-*трет*-бутилпероксициклогексиламина:



30%-ный раствор метиламина (18,6 г, 0,1 моль) в этиловом спирте добавляют к 20 г (0,2 моль) циклогексанона при температуре, не превышающей 0 °С. Охлажденный раствор обрабатывают 70%-ной *трет*-бутилгидроперекисью (26,6 г, 0,2 моль). Смесь выдерживают при 0 °С в течение суток, разбавляют водой и экстрагируют диэтиловым эфиром. Из экстракта вакуум-перегонкой выделяют 12,8 г фракции с т. кип. 40—43 °С (при 200 Па), представляющей собой целевой *трет*-бутилпероксиамин.

Аналогично получены N-этил-1-*трет*-бутилпероксициклогексиламин (т. кип. 37—41 °С при 93,3 Па), N-*н*-бутил-*трет*-бутилпероксициклогексиламин (т. кип. 46—52 °С при 133,3 Па) и N-циклогексил-2-*трет*-бутилпероксициклогексиламин.

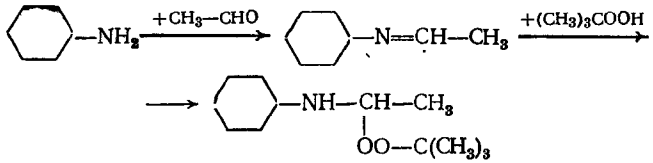
N-Фенил-1-*трет*-бутилпероксициклогексиламин по описанной методике получается плохо. Его лучше синтезировать непосредственно из циклогексилиденанилина и гидроперекиси *трет*-бутила:



Смешивают 17,3 г (0,1 моль) циклогексилиденанилина с 20 г (0,15 моль) 70%-ной гидроперекиси *трет*-бутила и выдерживают смесь при 0 °С в течение двух недель. Твердый продукт отфильтровывают, а фильтрат обрабатывают петролейным эфиром до образования осадка. Получают 10,3 г перекиси с т. пл. 29—30 °С (перекристаллизовывают из петролейного эфира).

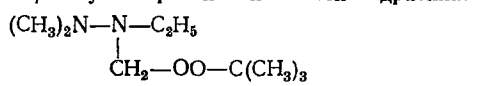
Из циклогексиламина, ацетальдегида и гидроперекиси *трет*-бутила получен N-циклогексил-1-*трет*-бутилпероксиэтиламин (т. кип. 28—33 °С при 26,6 Па). Первоначально выделяют имин, обрабатывая амин и альдегиды при температуре ниже —20 °С. Реакцию гид-

роперекиси с имином проводят при 0 °С в течение месяца. Общая схема синтеза такова:



Отметим также перекисные производные бензгидразида и N,N-диметил-N′-этилгидразина, полученные по идентичной реакции Манниха [26].

Синтез N,N-диметил-N′-*трет*-бутилпероксиметил-N′-этилгидразина:



N,N-диметил-N′-этилгидразин (10,6 г, 0,12 моль) при охлаждении льдом смешивают с 9,0 г (0,1 моль) гидроперекиси *трет*-бутила и по каплям добавляют 13 мл формалина (0,13 моль). Смесь перемешивают до тех пор, пока ее температура не поднимется до комнатной. Образуется два слоя. Через 40 мин верхний слой отделяют, разбавляют 50 мл пентана и отмывают гидроперекись *трет*-бутила 30%-ной щелочью. Раствор промывают водой и сушат сульфатом натрия. После удаления растворителя в вакууме остается 8,5 г 88%-ного продукта. Перегонкой получают 99%-ную перекись; т. кип. 55—57 °С (при 400 Па).

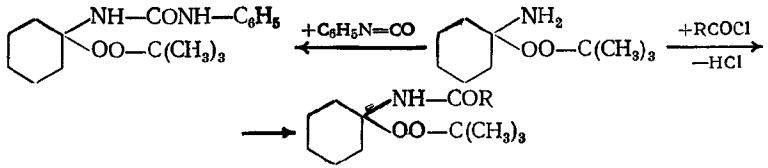
Из бензгидразида, 30%-ной перекиси водорода и формалина с 30%-ным выходом получен N-гидропероксиметил-N′-бензоилгидразин (т. пл. 123—124 °С).

Реакции перекисных соединений, содержащих аминогруппу, разнообразны — с сохранением О—О-связи и с ее разрывом.

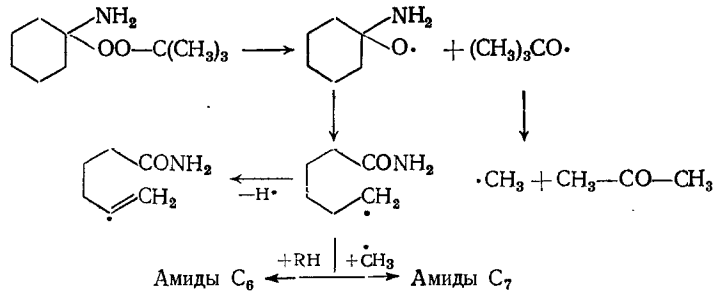
α-Гидропероксиамины, как уже показано, реагируют с карбонильными соединениями, образуя симметричные и несимметричные пероксиамины. В растворе α-гидропероксиамины диссоциируют на исходные вещества. При реакциях 1-гидропероксн-3,3,5-триметилциклогексиламина с кислотами, основаниями и солями железа образуется дигидроизофорон [28].

N-Метил-, N-этил- или N-циклогексил-1-гидропероксициклогексиламины реагируют со смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида, образуя оксазиридин, а в присутствии сульфата железа они дают циклогексанон, капроновую кислоту и N-замещенный амид.

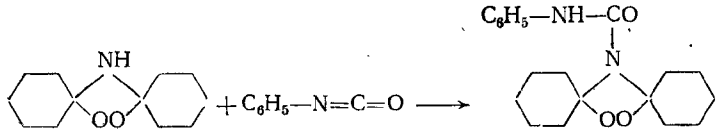
трет-Бутилпероксициклогексиламин вступает в обычные реакции аминов: с фенилизоцианатом (дает производное фенилкарбамида), с ацетил- и бензоилхлоридом и этилхлорформиатом (получены амиды соответствующих кислот) [29]:



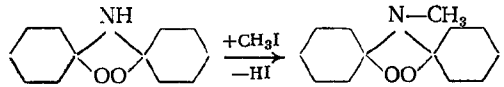
Пиролиз *трет*-бутилпероксициклогексиламина при 450—550 °С идет с гомолитическим разрывом О—О-связи и последующим разрывом С—С-связи цикла:



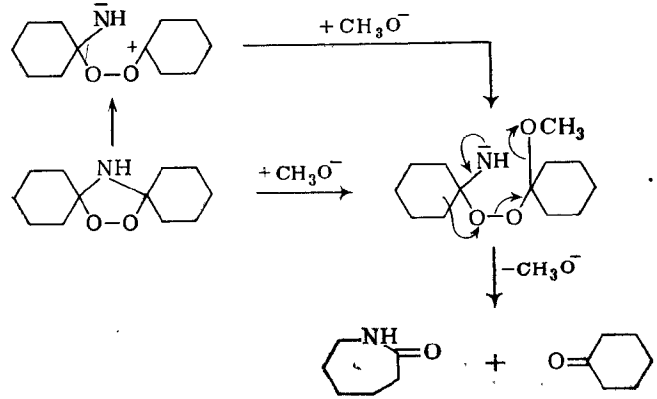
Симметричные аминоперекиси (например, 1,1′-пероксидициклогексиламин) реагируют с феиилизоцианатом, образуя кристаллические производные N-феиилкарбамида [28]



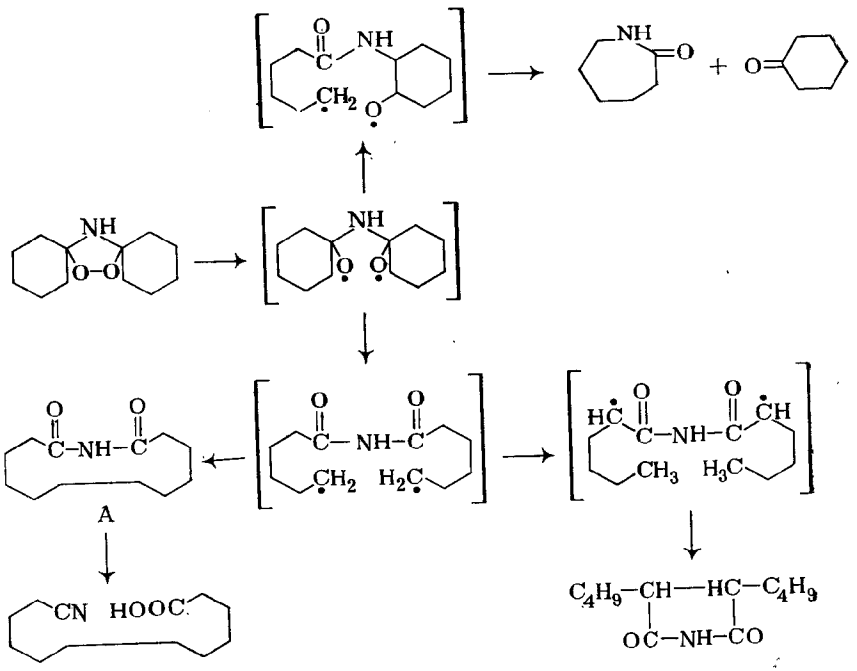
а иодистым метилом они алкилируются (в бензоле, в присутствии карбоната серебра) [27]:



При действии метилата натрия на симметричные аминоперекиси образуется капролактам. Один из возможных путей его образования — прямая нуклеофильная атака α-углеродного атома пероксигруппы метоксианионом:



При термическом разложении 1,1′-пероксидициклогексиламина в жидкой фазе (в кипящем β-пиколине) получается смесь капролактама, циклогексанона и соединения C_{12}. В паровой фазе при 350—600 °С и пониженном давлении получены в основном соединения C_{12} (выход 60%) вместе с капролактамом (≈20%) и циклогексаноном (<30%). Состав соединений C_{12} колеблется в зависимости от температуры и времени разложения: при 350—400 °С основным продуктом был декан-1,10-дикарбоимид, при более высоких температурах — 11-цианундекановая кислота и небольшие количества 11-карбомоилундекановой кислоты и 1,10-дикарбомоилдекана. Образование соединений C_{12} можно объяснить гомолитическим разложением с возможной радикальной рекомбинацией в «клетке». Циклогексанон и капролактам образуются в результате гомолитического расщепления N—C-связи или гетеролитического разрыва, катализируемого основанием:



Имид А является основным продуктом фотоинициированного разложения перекиси в растворе.

Кинетика термического разложения N-замещенных аминоперекисей в органических растворителях сложнее, чем для незамещенных. Термическое разложение диэтиламинометил-N-пиперидинометил- и диметиламинометил-*трет*-бутилперекисей, диизопропилами-

Таблица 96. Кинетические параметры термического разложения N-замещенных аминоперекисей

Аминоперекись	Разложение в хлорбензоле				Разложение в *н*-амиловом спирте			
	температура, °С	$k \cdot 10^4$, $с^{-1}$	$E_{акт}$, кДж/моль	$\lg A$ (A в $с^{-1}$)	температура, °С	$k \cdot 10^4$, $с^{-1}$	$E_{акт}$, кДж/моль	$\lg A$ (A в $с^{-1}$)
$(CH_3)_3C—OO—CH_2N(C_2H_5)_2$	106	0,44	90,3	8,1	115	0,54	88,0	7,6
	116	0,88			125	0,93		
	125	1,71			135	2,02		
$(CH_3)_3C—OO—CH_2$—N⟨⟩	106	0,35	87,7	7,7	115	0,25	84,0	6,8
	116	0,69			125	0,58		
	125	1,48			135	0,93		
$(CH_3)_3C—OO—CH_2N(CH_3)_2$	106	0,66	86,1	7,7	115	0,63	82,0	6,8
	116	1,22			125	1,06		
	125	2,30			135	2,21		
$C_2H_5—(CH_3)_2C—OO—CH_2N(изо\text{-}C_3H_7)_2$	108	0,34	79,0	6,4	120	0,21	87,4	7,1
	116	0,47			130	0,65		
	125	1,02			135	0,87		
$C_2H_5—(CH_3)_2C—OO—CH_2N(CH_3)_2$	106	0,38	93,1	8,4	115	0,70	84,4	7,3
	116	0,93			125	1,30		
	125	1,38			135	2,68		

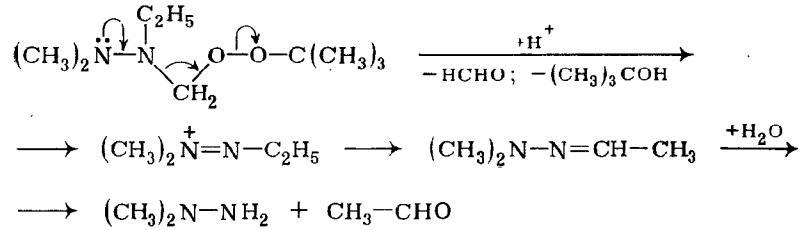
Таблица 97. Кинетические параметры термического разложения аминоперекисей в стироле в присутствии α-нафтиламина

Аминоперекись	Температура, °С	$k \cdot 10^4$, $с^{-1}$	$E_{акт}$, кДж/моль	lg A (A в $с^{-1}$)
$(CH_3)_3C-OO-CH_2N(C_2H_5)_2$	110	0,4	132,3	13,7
	120	1,35		
	130	3,26		
$(CH_3)_3C-OO-CH_2-N$ (циклогексил)	110	0,55	132,3	13,8
	120	2,66		
	130	4,16		
$(CH_3)_3C-OO-CH_2N(CH_3)_2$	110	0,55	134,5	14,2
	120	1,90		
	130	4,16		
$C_2H_5-(CH_3)_2C-OO-CH_2N(изо\text{-}C_3H_7)_2$	110	0,39	132,3	13,7
	120	1,21		
	130	3,01		
$C_2H_5-(CH_3)_2C-OO-CH_2N(CH_3)_2$	110	0,49	130,5	13,5
	120	1,19		
	130	3,76		

нометил- и диметиламинометил-*трет*-амилперекисей в хлорбензоле и в *н*-амиловом спирте в присутствии ингибитора (α-нафтиламин) протекает с невысокой энергией активации, равной 79,0—93,1 кДж/моль (табл. 96) [34]. Такую заниженную энергию активации можно объяснить влиянием ингибитора на ассоциативное взаимодействие аминоперекисей в растворе и структурой образующихся ассоциатов. Разложение этих же перекисей в стироле идет с более высокой энергией активации (табл. 97).

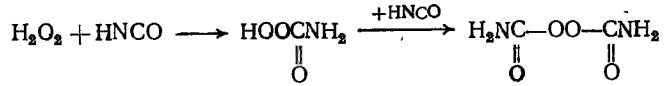
Из данных по кинетике разложения видно, что введение диалкиламиногрупп в алкилперекись способствует разложению перекисного соединения. Можно предположить участие неподеленной пары электронов атома N в перераспределении электронной плотности на перекисных кислородах в промежуточных переходных состояниях.

На это, в частности, указывают результаты разложения N,N-диметил-N′-*трет*-бутилпероксиметил-N′-этилгидразина [26]: он разлагается уже при комнатной температуре с периодом полураспада 1 ч в этиловом спирте и 100 ч в бензоле. Добавка серной кислоты в этанольный раствор стабилизирует перекисное соединение — в течение 24 ч не снижается содержание активного кислорода. Основные продукты разложения — диметилгидразин (выход 97%), формальдегид (80%) и уксусный альдегид (72%). Предполагается следующая схема разложения:

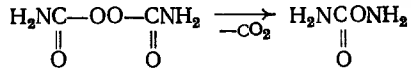


ПЕРЕКИСНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ (ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ)

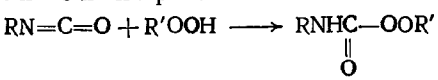
Простейшее перекисное производное — карбомоилперекись — образуется по реакции H_2O_2 с изоциановой кислотой [35]:



Карбомоилперекись не стабильна и легко декарбоксилируется в оксикарбамид (получено 0,93 моль на 1 моль перекиси):



Если вместо изоциановой кислоты и перекиси водорода использовать изоцианаты и гидроперекиси, образуются пероксиэфиры N-замещенной карбаминовой кислоты:



Реакцию обычно проводят в присутствии пиридина или триэтиламина [36—39] при 0—20 °С; для ацилизоцианатов температура синтеза равна —70 °С [39]. Пероксиэфиры N-замещенной карбаминовой кислоты — кристаллические вещества (табл. 98).

Реакции гидроперекисей с изоцианатами в большинстве приведенных примеров идут сравнительно с небольшим выходом и в течение длительного времени. Низкий выход пероксикарбаматов, по-видимому, объясняется комплексообразованием молекул гидроперекисей и катализатора за счет водородных связей, что способствует разложению исходной гидроперекиси (стр. 187).

Реакции гидроперекисей с изоцианатами могут катализировать металлорганические соединения [40, 41]:

Изоцианат	Катализатор	Выход пероксикарбамата, %
Фенилизоцианат	Ацетилацетонат меди	29
То же	Дибутилдилауринат олова	95
Гексаметилендиизоцианат	Ацетилацетонат меди	76
То же	Дибутилдилаурииат олова	90

Таблица 98. Синтез пероксиэфиров N-замещенной карбаминовой кислоты

Исходный изоцианат	Исходная гидроперекись	Катализатор	Температура, °С	Время реакции, ч	Полученный пероксикарбамат: наименование	выход, %	т. пл., °С
Этилизоцианат	*трет*-Бутила	Пиридин	0—20	145	*трет*-Бутил-N-этилпероксикарбамат	18	39—40
Фенилизоцианат	То же	То же	40	15 мин	*трет*-Бутил-N-фенилпероксикарбамат	25	83 (с разложением)
То же	Кумила	»	30	15 мин	Кумил-N-фенилпероксикарбамат	—	72 (с разложением) 82
n-Нитрофенилизоцианат	*трет*-Бутила	Триэтиламин	0—20	30	*трет*-Бутил-N-*n*-нитрофенилпероксикарбамат	59	93
n-Дифенилизоцианат	То же	Пиридин	0	6	*трет*-Бутил-N-*n*-дифенилпероксикарбамат	37	85 (с разложением)
α-Нафтилизоцианат	»	То же	Комнатная	12	*трет*-Бутил-N-α-нафтилпероксикарбамат	54	80 (с разложением)
Ментилизоцианат	»	»	То же	12	*трет*-Бутил-N-ментилпероксикарбамат	—	101
Гексаметилендиизоцианат	»	»	0—20	145	Ди-*трет*-бутил-1,6-гександипероксикарбамат	6	64—65
То же	»	Триэтиламин (в тетрагидрофуране)	Комнатная	12	То же	90	100
»	Кумила	Пиридин	0—20	30	Дикумил-1,6-гексаидиперокси-карбамат	57	105
Бензоилизоцианат	То же	То же	—70	—	Кумил-N-бензоилпероксикарбамат	—	—

Реакция идет очень быстро (за 15—60 мин) и почти с теоретическим выходом пероксикарбамата.

Синтез ди-*трет*-бутилового диперокси эфира 1,3-адамантандикарбаминовой кислоты

в присутствии дибутилдилаурината олова как катализатора [41]. К 2,3 г (0,0105 моль) 1,3-адамантилендиизоцианата, растворенных в 10 мл бензола, при комнатной температуре добавляют 1,9 г (0,0211 моль) гидроперекиси *трет*-бутила, растворениой в 5 мл бензола, и 0,019 г ($3{,}4 \cdot 10^{-5}$ моль) дибутилдилаурината олова. Смесь нагревают до 60 °С и выдерживают при этой температуре в течение 1—1,5 ч. После ночного стояния и удаления бензола в вакууме выпадают белые кристаллы, которые потом отфильтровывают. Т. пл. продукта 118—119 °С. Выход 3,2 г (77% от теоретического).

Соединение идентифицировано методом тонкослойной хроматографии (адсорбент — окись алюминия 2-ой и 3-ей степени активности, элюеит — диэтиловый эфир и смесь диэтилового эфира с гексаном):

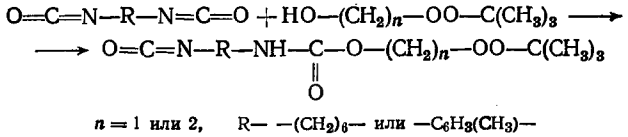
Элюент	R_f
Эфир	0,09
Гексан : эфир = 1 : 1	0,06
Гексаи : эфир = 1 : 2	0,12

Исследование методом ПМР-спектроскопии (по форме и положению сигнала протона НОО-группы) комплексообразования гидроперекиси *трет*-бутила с дибутилдилауринатом олова в четыреххлористом углероде (рис. 30) в зависимости от концентрации катализатора показало, что в образующемся комплексе возможно активирование молекулы гидроперекиси:

При этом не исключается и активирование молекулы изоцианата.

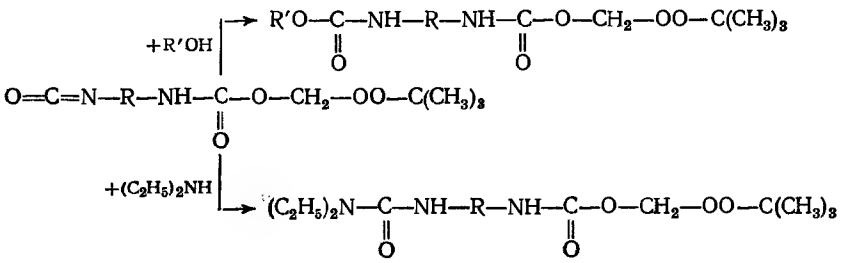
В разделе «Реакции гидроксилсодержащих перекисей» (стр. 191) рассмотрены особенности взаимодействия этих перекиссй с изоцианатами и описаны синтезы *трет*-бутилпероксиметиловых эфиров N-замещенной карбаминовой кислоты при катализе дибутилдилауринатом олова.

При реакциях *трет*-бутилпероксиметанола с диизоцианатами в присутствии пиридина получены изоцианатсодержащие перекиси:



$n = 1$ или 2, R— $-(CH_2)_6-$ или $-C_6H_3(CH_3)-$

Изоцианатсодержащие перекиси могут реагировать со спиртами, фенолами и вторичными аминами [42, 43]:



В табл. 99 приведены константы соединений, полученных на основе изоцианатсодержащих перекисей. Все полученные пероксикарбаматы — кристаллические вещества.

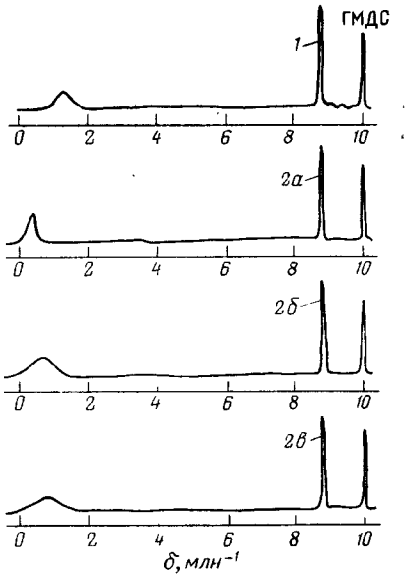
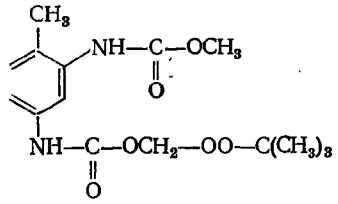
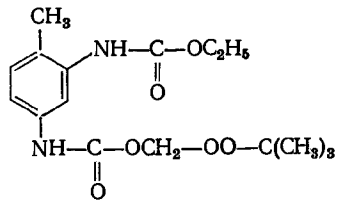
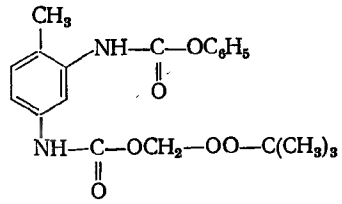
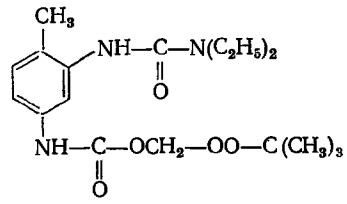


Рис. 30. ПМР-спектры растворов гидроперекиси *трет*-бутила в четыреххлористом углероде:

1 — без катализатора; *2* — в присутствии дибутилдилаурината олова разной концентрации (*а* — $5{,}7\cdot10^{-3}$ моль/л; *б* — $1{,}4\cdot10^{-2}$ моль/л; *в* — $1{,}7\cdot10^{-2}$ моль/л).

Таблица 99. **Пероксикарбаматы, полученные на основе изоцианатсодержащих перекисей**

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С
$(CH_3)_3C-OO-CH_2O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_3$	89,4	88—89
$(CH_3)_3C-OO-CH_2O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$	74,5	54—55
$(CH_3)_3C-OO-CH_2O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_6H_5$	64,0	46—47
	44,6	124—125
	35,0	115—116
	29,5	126—127
$(CH_3)_3C-OO-CH_2O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$	44,0	57,0—57,5
	45,0	42—43

Синтез 1-*трет*-бутилпероксиметил-N-(6-изоцианатгексил)-карбамата:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}(CH_2)_6{-}N{=}C{=}O$$

6 г (0,046 моль) *трет*-бутилпероксиметанола и 3,8 г (0,022 моль) гексаметилендиизоцианата смешивают в 20 мл бензола, добавляют 0,019 г ($2{,}4\cdot10^{-4}$ моль) пиридина и перемешивают в течение 5 ч при 30—35 °С. Затем бензольный раствор промывают 1—2%-ной серной кислотой, водой и сушат сульфатом магния. Для выделения изоцианатсодержащей перекиси удаляют бензол и перегоняют остаток при 80 °С и 133—266 Па. Выход продукта 72,74% ($n_D^{20}=1{,}4592$; $d_4^{20}=1{,}0654$).

Синтез этил-*трет*-бутилпероксиметилового эфира 1,6-гександикарбамиповой кислоты:

$$C_2H_5O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}CH_2{-}OO{-}C(CH_3)_3$$

2,8 г (0,023 моль) *трет*-бутилпероксиметанола и 3,8 г (0,022 моль) гексаметилендиизоцианата смешивают в 20 мл бензола, добавляют 0,019 г ($0{,}4\cdot10^{-5}$ моль) дибутилдилаурината олова и перемешивают в течение 5 ч при 30—35 °С. Затем добавляют 1,1 г (0,082 моль) этилового спирта и перемешивают еще 2 ч при той же температуре. После отгонки растворителя в вакууме выделяют продукт — густое светлое масло, которое при хранении закристаллизовывается. Т. пл. 54—55 °С; выход 74,5%.

Синтез ди-*трет*-бутилпероксиметилового эфира 1,6-гександикарбаминовой кислоты:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}CH_2{-}OO{-}C(CH_3)_3$$

К 2,0 г (0,0166 моль) *трет*-бутилпероксиметанола, растворенным в 20 мл бензола, добавляют 1,4 г (0,0083 моль) гексаметилендиизоцианата и 0,019 г ($3{,}4\cdot10^{-5}$ моль) дибутилдилаурината олова. Смесь нагревают до 50 °С и выдерживают в течение 30 мин. Растворитель удаляют в вакууме; выпадают белые кристаллы продукта. Выделено 3,1 г (92%); т. пл. 98—98,5 °С; $R_f=0{,}893$ (адсорбент — окись алюминия 2-ой степени активности, элюент — смесь диэтилового эфира и ацетона в соотношении 3 : 1).

Интересные результаты получены при изучении токсических свойств ди-*трет*-бутилового диперэфира 1,6-гександикарбаминовой кислоты:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OO{-}C(CH_3)_3$$

Для этой диперекиси из-за малой токсичности не удалось установить среднелетальную дозу. Этот диперэфир мало токсичен, но проникает через кожу и, попадая в глаза, вызывает их раздражение. Поэтому при работе с ним необходимо использовать резиновые перчатки, фартук и защитные очки.

Термическое разложение *трет*-бутил-N-фенилпероксикарбамата и кумил-N-фенилпероксикарбамата в ксилоле протекает по уравнению первого порядка с энергией активации, равной соответственно 136 и 117,6 кДж/моль [36]. При разложении замещенных *трет*-бутил-N-фенилпероксикарбаматов в толуоле выявлено

Таблица 100. Влияние заместителей на относительную скорость термического разложения *трет*-бутил-N-фенилпероксикарбаматов

Заместитель	σ	σ^+	lg k/k_0 при 60 °С	при 70 °С	при 80 °С	при 90 °С
м-CH_3	—0,069	—0,069	0,584	0,418	0,248	0,111
п-Cl	0,226	0,112	0,226	—0,076	0,150	—0,086
п-Br	0,232	0,148	—0,015	0,004	—0,126	—0,052
м-Cl	0,373	0,373	—0,366	—0,475	—0,590	—0,686
п-NO_2	0,778	0,778	—0,745	—0,928	—1,038	—1,146
м-NO_2	0,710	0,662	—1,181	—1,211	—1,245	—1,268

Таблица 101. Состав продуктов термического разложения кумил-N-фенилпероксикарбамата в органических растворителях

Продукты	Выход, моль на 1 моль пероксиэфира: в изопропиловом спирте*	в бензоле**	в гексане**	в уксусной кислоте*
Двуокись углерода	0,75	0,99	0,97	0,82
Анилин	0,39	0,30	0,21	0,74
Азобензол	—	0,30	0,23	—
Ацетон	0,27	—	—	Следы
Ацетофенон	0,05	0,04	0,09	0,03
Фенол	—	—	—	—0,80
Диметилфенилкарбинол	—	0,40	0,06	—
Метан	0,02	—	—	0,006
Смола, г.	0,51	—	1,32	0,62

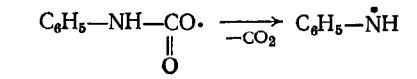
* Взято 0,011 моль пероксиэфира и 2 моль растворителя. ** Взято 0,002 моль пероксиэфира и 1 моль растворителя.

влияние заместителя на относительную скорость разложения (табл. 100) [38]. Корреляция констант скорости с σ^+-константами Брауна лучше, чем с σ-константами Гамметта. Значения ρ при 60, 70, 80 и 90 °С составляют: —2,16, —2,16, —2,10 и —2,21. *трет*-Бутилпероксиметиловые эфиры — термически более стабильны. Так, энергия активации термического разложения *трет*-бутилпероксиметил-N-фенилкарбамата в кумоле составляет 152 кДж/моль.

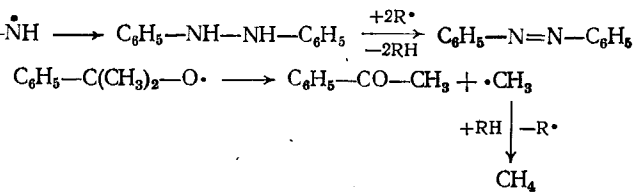
Анализ продуктов термического разложения кумил-N-фенилпероксикарбамата в изопропиловом спирте и бензоле (табл. 101) подтверждает кинетические данные о гомолитическом механизме разложения с образованием N-фенилкарбомоильных и кумилоксирадикалов [44]:

$$C_6H_5{-}NH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OO{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5{-}NH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}O\cdot + \cdot OC(CH_3)_2{-}C_6H_5$$

Декарбоксилирование N-фенилкарбомоильных радикалов приводит к фенилиминным радикалам:

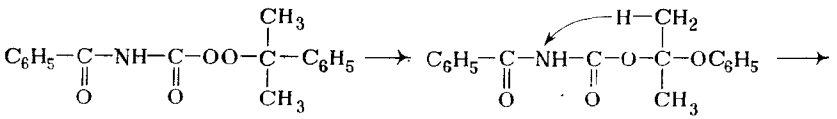


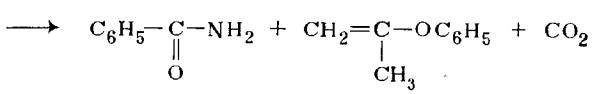
На наличие фенилиминных радикалов указывает образование азобензола, а присутствие кумилоксирадикалов доказано появлением ацетофенона и метана:



В уксусной кислоте наряду с гомолитическим наблюдается и гетеролитическое разложение, о чем говорит наличие фенола и ацетона (см. табл. 100).

При изучении механизма термического разложения кумил- и *трет*-бутил-N-бензоилпероксикарбаматов в бензоле и хлорбензоле было доказано [45], что на первой стадии разложения кумил-N-бензоилпероксикарбамата происходит перегруппировка:

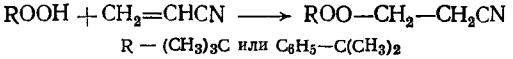




Разложение *трет*-бутил-N-бензоилпероксикарбамата идет иначе — преобладает гомолитическое разложение, о чем можно судить по составу получаемых продуктов (на 1 моль пероксикарбамата): 0,93 моль CO_2; 0,82 моль бензамида; 0,42 моль *трет*-бутилового спирта и по 0,20 моль ацетона и метана; выделены также полимерные продукты.

ПЕРЕКИСНЫЕ НИТРИЛЫ (ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ)

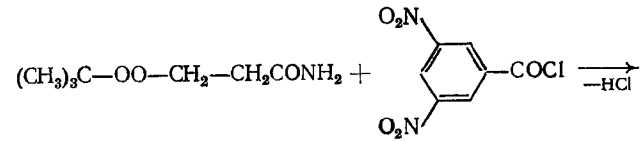
Перекисные соединения, содержащие CN-группу, получают присоединением гидроперекиси к акрилонитрилу [46]:

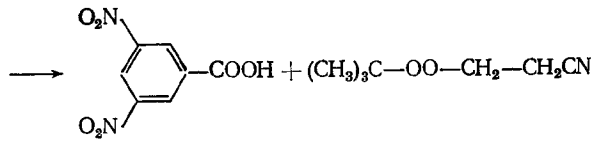


В смесь из 90 моль гидроперекиси, 0,6 мл воды и 0,6 мл 40%-ного едкого кали прибавляют по каплям при перемешивании 20 моль акрилонитрила и ведут реакцию при комнатной температуре в течение 2—3 ч. Продукт экстрагируют метиленхлоридом, органическую фазу сушат сульфатом магния и очищают методом адсорбционной хроматографии. Выход β-*трет*-бутилпероксипропионитрила 36,4% ($n_D^{20}=1{,}4162$); выход кумилпероксипропионитрила 35,2% ($n_D^{20}=1{,}5201$).

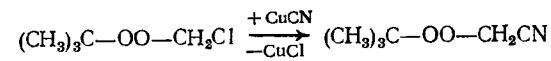
Реакцию лучше проводить в органическом растворителе — диэтиловом эфире [47]. К 40 мл 78%-ной гидроперекиси *трет*-бутила (0,3 моль), растворенным в 50 мл диэтилового эфира, при охлаждении до 12—15 °С дозируют раствор 4,0 г едкого натра в 20 мл воды. Смесь осторожно нагревают до 32—35 °С и при этой температуре за 1 ч добавляют 15 мл (0,22 моль) акрилоинитрила, периодически охлаждая реакционный сосуд проточной водой. После добавления всего акрилонитрила перемешивание продолжают еще 0,5 ч при 35 °С. Верхний слой отделяют, а нижний экстрагируют диэтиловым эфиром (25 мл). Объединенные эфирные растворы нейтрализуют и сушат безводным сульфатом магния. Эфир удаляют в вакууме. Продукт перегоняют при 53—55 °С и 400 Па. Выход продукта 18,1 (57,5%); $n_D^{20}=1{,}4196$; $d_4^{20}=0{,}9492$.

β-*трет*-Бутилпероксипропионитрил получен также по реакции β-*трет*-бутилпероксипропиоамида с 3,5-динитробензоилхлоридом в бензоле в присутствии пиридина:



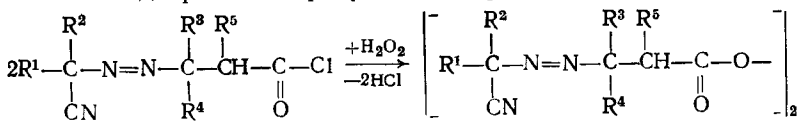


Пероксинитрилы могут быть получены по реакции α-хлоралкилперекисей с цианидом меди [14, с. 19]:



К 4,5 г (0,05 моль) цианида меди, растворенным в 100 мл диэтилового эфира, при т. кип. эфира добавляют в течение часа раствор 5,5 г (0,04 моль) хлорметил-*трет*-бутилперекиси в 10 мл эфира. Реакционную смесь оставляют на ночь. Светло-зеленый осадок отфильтровывают. Растворитель удаляют в вакууме, а остаток перегоняют (тоже в вакууме). Выход пероксинитрила 3,0 г (57%); т. кип. 64—65 °С (при 800 Па); $n_D^{20}=1{,}4150$; $d_4^{20}=0{,}9582$.

Ацильные перекиси, содержащие нитрильные группы, получают при взаимодействии хлорангидридов с перекисью водорода в присутствии пиридина [48]



где R^1, R^2, R^3 и R^4 — алкил, циклоалкил, аралкил, арил или гетероциклический остаток; R^5 — H, алкил, циклоалкил, аралкил, алкокси-, арокси- или карбалкоксигруппа.

Синтез 3,3-ди(β-изобутиронитрилазоизовалерил)перекиси. К смеси 0,015 моль 10%-ного раствора перекиси водорода в диэтиловом эфире и 2 мл пиридина при 0 °С и перемешивании добавляют по каплям раствор 0,02 моль хлорангидрида β-изобутиронитрилазоизовалериановой кислоты в 20 мл безводного диэтилового эфира. Смесь перемешивают еще 3 ч и выливают в ледяную воду. Органический слой отделяют и промывают охлажденной 10%-ной серной кислотой, 10%-ным раствором соды и водой, затем сушат сульфатом натрия и удаляют растворитель. К остатку добавляют небольшое количество гексана, растирают его и получают 3,3-ди(β-изобутиронитрилазоизовалерил)перекись с выходом 85% (т. пл. 62—64 °С).

Для перекисных соединений, содержащих нитрильную группу, характерны реакции, протекающие с участием этой группы и 1) с сохранением O—O-связи и 2) с разрывом O—O-связи.

Реакции с участием нитрильной группы изучены на примере β-*трет*-бутилпероксипропионитрила [49]. При действии на него спирта и хлористого водорода (эквимольные количества реагентов) в безводном хлороформе при температуре от —5 до 0 °С получают гидрохлорид иминоэфира:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2{-}CH_2CN + ROH + HCl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2{-}CH_2{-}C(=NH\cdot HCl)(OR)$$

Обрабатывая гидрохлорид водой при 50—55 °С в течение 3—4 ч, получают сложные эфиры β-*трет*-бутилпероксипропионовой кислоты с выходом 38—72%:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2{-}CH_2{-}C(=NH\cdot HCl)(OR) \xrightarrow[-NH_3;\ -HCl]{+H_2O} (CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2{-}CH_2{-}COOR$$

R—CH_3, C_2H_5 или C_3H_7

Гидролиз β-*трет*-бутилпероксипропионитрила с сохранением O—O-связи удается осуществить, действуя на него перекисью водорода в щелочной среде при 40 -50 °С [50]. Реакция преимущественно протекает с образованием амида:

$$(CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2{-}CH_2CN \xrightarrow[-H_2O;\ -O_2]{+2H_2O_2} (CH_3)_3C{-}OO{-}CH_2{-}CH_2{-}CONH_2$$

Важным условием является постоянство pH; его нужно поддерживать на уровне 9—10, периодически добавляя концентрированный раствор щелочи. Выход амида 65—68%. Кроме того, получается небольшое количество β-*трет*-бутилпероксипропионовой кислоты.

Термическое разложение перекисных соединений с нитрильной группой идет гомолитически по уравнению первого порядка.

Константа скорости термического разложения β-*трет*-бутилпероксипропионитрила равна [47]:

Температура, °С	135	140	145	150
$k \cdot 10^4$, $с^{-1}$	0,32	0,54	0,87	1,48

Энергия активации термического разложения составляет 144,9 кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сергеев П. Г., Сладков А. М.,* Ж. орг. хим., 1957, т. 27, с. 538—540.
2. *Ольдекоп Ю. А., Чуркина А. А.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1972, № 4, с. 97—100.
3. *Rieche A., Bischoff Ch.,* Chem. Ber., 1961, B. 94, S. 2457—2461.
4. Материалы научной конференции. Волгоградский политехнический ин-т. Под ред. Н. В. Тябина. Волгоград. Нижне-Волжское книжное изд. 1965. Т. 2. 280 с.
5. Химия и химическая технология. Труды Волгоградского политехнического ин-та. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград. «Волгоградская правда». 1968. 490 с.
6. *Шрейберт А. И. и др.,* Ж. орг. хим., 1967, т. 3, с. 1755—1758.
7. *Еременко Л. Т. и др.,* Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 3, с. 630—633.
8. *Шрейберт А. И. и др.,* Ж. орг. хим., 1968, т. 4, с. 1699—1704.
9. *Ольдекоп Ю. А., Ельницкий А. П.,* Ж. орг. хим., 1965, т. 1, с. 876—878.
10. *Хардин А. П. и др.,* авт. свид. № 183767 (1966); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1966, № 14.
11. *Шрейберт А. И. и др.,* авт. свид. № 209435 (1968); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1968, № 5.
12. Научные труды Волгоградск. политехн. ин-та. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград. Нижне-Волжское книжное изд. 1967. 903 с.
13. *Шрейберт А. И. и др.,* Ж. орг. хим., 1968, т. 4, с. 719—720.
14. Химия и химическая технология. Труды Волгоградского политехнического ин-та. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград. 1970. 506 с.
15. *Рахимов А. И., Тихонова Е. Г.,* Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 318—324.
16. Химия и химическая технология. Труды Волгоградского политехнического ин-та. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград. 1971. 505 с.
17. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Под ред. Н. М. Эмануэля и др. М., «Химия». 1969. 495 с.
18. *Курдюков А. М., Шрейберт А. И.,* Ж. орг. хим., 1967, т. 3, с. 596.
19. *Литинский А. О. и др.,* Теорет. и экспер. хим., 1971, т. 7, № 6, с. 825—827.
20. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. М., «Химия». 1974. 415 с.
21. *Кибальникова Р. И.,* канд. дисс., Волгоград, Политехнический ин-т. 1971.
22. *Шрейберт А. И. и др.,* Ж. орг. хим., 1968, т. 4, с. 182—183.
23. *Rieche A. e. a.,* Chem. Ber., 1959, B. 92, S. 1206—1211.
24. *Rieche A., Schmutz,* Chem. Ber., B. 92, S. 1212 -1217.
25. *Rieche A.,* Angew. Chem., 1961. B. 73, S. 57—58.
26. *Rieche A., e. a.,* Chem. Ber., 1968, B. 101, S. 1035—1042.
27. *Hawkins E. G. E.,* J. Chem. Soc., 1969, p. 2663—2670.
28. *Hawkins E. G. E.,* J. Chem. Soc., 1969, p. 2671—2677.
29. *Hawkins E. G. E.,* J. Chem. Soc., 1969, p. 2682—2686.
30. *Hawkins E. G. E.,* J. Chem. Soc., 1969, p. 2686—2691.
31. *Hawkins E. G. E.,* J. Chem. Soc., 1972, p. 13—16.
32. *Карножицкий В.,* Усп. хим., 1977, т. 46, вып. 2, с. 239—291.
33. Пат. США 2004440 (1974); РЖхим, 1975, 22Н142П.
34. *Дзумудзей Н. В.,* канд. дисс., Донецк, Ин-т физико-органической химии и углехимии. 1973.

35. *Сурова Р. П. и др.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, № 7, с. 1628—1630.
36. *O'Brien E. L. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 6238—6242.
37. *Pedersen C. J.*, J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 252—255.
38. *O'Brien E. L. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 1506—1509.
39. *Разуваев Г. А. и др.*, Ж. орг. хим., 1968, т. 4, с. 73—75.
40. *Рахимова Т. Ф.* В кн.: Шестая Всесоюзная конференция по химии органических перекисных соединений. Под ред. Р. В. Кучера. Донецк. 1976, с. 133—134.
41. *Рахимова Т. Ф. и др.* В кн.: Химия полиэдранов. Волгоград. Нижне-Волжское книжное изд. 1976. 58 с.
42. *Шрейберт Т. Ф. и др.*, авт. свид. № 398541 (1973); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1974, № 38.
43. *Шрейберт Т. Ф. и др.*, авт. свид. № 468911 (1975); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 16.
44. *Морыганов Б. Н. и др.*, Ж. орг. хим., 1962, т. 32, с. 2673—2677.
45. *Лапшин Н. М.*, канд. дисс., Горький, Гос. университет. 1967.
46. *Kropf H., Bernert C. R.*, «Tetrahedron Letters», 1970, v. 26, № 5, p. 1347—1355.
47. *Бакланов А. В.*, канд. дисс., Волгоград. Политехническ. ин-т. 1974.
48. Пат. ГДР 100709 (1973); РЖхим, 1976, 1Н96П.
49. *Шрейберт А. И. и др.*, Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 2439.
50. *Бакланов А. В., Шрейберт А. И.* В кн.: Функциональные органические соединения и полимеры. Труды Волгоградского политехнического ин-та. Волгоград. 1972. 31 с.
51. *Баум Ф. А. и др.* Физика взрыва. М., Физматгиз. 1959. 800 с.
52. *Андреев К. К., Беляев А. Ф.* Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз. 1960. 595 с.
53. *Сизов С. Ю.*, канд. дисс., Волгоград. Политехнический ин-т. 1970.

ГЛАВА 11

ДИ- И ПОЛИПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Широкое применение ди- и полиперекисных соединений в промышленности полимерных материалов и резиновых технических изделий стимулировало в последние годы развитие химии этого важного класса перекисных соединений. Ди- и полиперекисные соединения в зависимости от природы перекисных групп можно классифицировать так:

1) перекиси с гидроперекисной и пералкильной (аралкильной) группами

$$HOO—R—OO—R—OOH$$

2) перекиси с перэфирной и пералкильной (аралкильной) группами

$$R'\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OO—R—OO—R—OO—\underset{\underset{O}{\|}}{C}R'$$

3) перекиси с перкарбонатной и пералкильной группами

$$\left[ROO—R—O—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—\right]_2 \qquad R'OO—R—O—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OO—\underset{\underset{O}{\|}}{C}R''$$

4) перекиси с перацильной и пералкильной группами

$$\left[ROO—R'—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—\right]_2$$

5) перекиси с перэфирной и перацильной группами

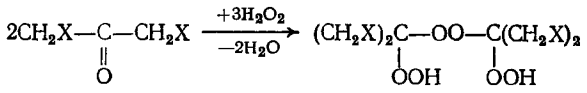
$$R'OO—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OO—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OOR'$$

6) перекиси, содержащие две или более одинаковые перекисные группы (ди- и полигидроперекиси, ди- и полипералкильные, ди- и полиперацильные соединения).

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ДИ- И ПОЛИПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

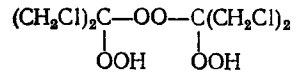
Перекиси, содержащие гидроперекисную и пералкильную группы (гидропероксиалкилперекиси), получают несколькими способами.

Первый — взаимодействие кетонов с перекисью водорода. Реакцией ацетона [1] и метилэтилкетона [2] получают дигидропероксиалкилперекиси в смеси с другими перекисными соединениями. Таким же путем получают галогенсодержащие дигидропероксиперекиси на основе 1,3- и 1,4-дибромацетона [3]:



X — Cl или Br

Синтез ди(β,β′-дихлор-α-гидропероксиизопропил)перекиси:

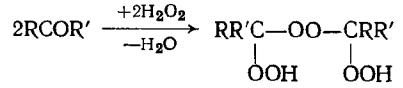


К 40 г (0,31 моль) 1,3-дихлорацетона прибавляют 15 мл 84%-ной перекиси водорода, в которой 1,3-дихлорацетон растворяется. Раствор перемешивают 5 ч при охлаждении льдом. В некоторых случаях тотчас, но в большинстве — через много часов выпадают бесцветные кристаллы. После 10-суточного выдерживания при комнатной температуре массу разбавляют водой и отделяют кристаллы. Их смешивают с 10 мл 70%-ной серной кислоты и 5 мл 84%-ной перекиси водорода, нагревают до 50 °С и выдерживают при этой температуре в течение 5 ч. Затем снова разбавляют водой, отделяют кристаллы и сушат их. Выход продукта 3,4 г (67%); т. пл. 112—114 °С (с разложением).

Ди(β,β′-дибром-α-гидропероксиизопропил)перекись получена таким же путем с выходом 98%; т. пл. 129 °С (с разложением).

При реакции 1,1-дихлор- и 1,2-дихлорацетонов с окислительной смесью, приготовленной из 30%-ной перекиси водорода, 98%-ной серной кислоты и 102%-ного олеума в объемном отношении 1 : 1 : 1, также получают ди(гидропероксиалкил)перекиси. В этом случае реакцию проводят при 15—20 °С в течение 1 ч [4, с. 291]. Выход ди(β,β′-дихлор-α-гидропероксиизопропил)перекиси 40—42%; т. пл. 113—115 °С. Выход ди(β,β′-дихлор-α-гидропероксиизопропил)перекиси 82—84%; т. пл. 104—105 °С.

В результате реакции 1-хлор-, 1,1-дихлор-, 1,2-днхлор- и 1,2,2-трихлорацетона с 3%-ным раствором перекиси водорода в диэтиловом эфире (экстрагируют 1 объем перекиси 2 объемами эфира и высушивают экстракт прокаленным сульфатом магния) получены хлорпроизводные 1-окси-1-гидропероксидиизопропилперекиси (табл. 102) [4, с. 292]:

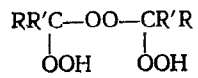


R — CH_2Cl или $CHCl_2$ R′ — CH_3 или CH_2Cl

Реакцию проводят при соотношении реагентов 1 : 1 и комнатной температуре в течение 12 ч. Выход хлорсодержащих оксигидроперекисей составляет 50—95%. Это — тяжелые маслообразные взрывоопасные жидкости.

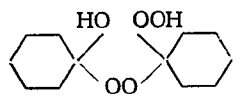
При реакции циклогексанона с перекисью водорода наряду с диоксиперекисью (см. стр. 202) и циклическими перекисями по-

Таблица 102. **Хлорсодержащие 1-окси-1-гидропероксиперекиси**

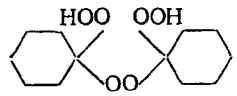


R	R′	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}
CH_3	CH_2Cl	90—92	1,4650	1,4320
CH_3	$CHCl_2$	93—94	1,4760	1,4556
CH_2Cl	CH_2Cl	50—55	1,4789	1,5054
CH_2Cl	$CHCl_2$	90—95	1,4959	—

лучены оксигидропероксии- и дигидропероксиперекиси циклогексила:



т. пл. 78 °С



т. пл. 82—83 °С

Для получеиия 1-окси-1′-гидропероксидициклогексилперекиси проводят реакцию циклогексанона с перекисью водорода (мольное соотношение 1 : 1) в безводном диэтиловом эфире (выход 62%) или в водной среде в присутствии кислотных катализаторов (выход 69%) [5]. Для синтеза 1,1′-дигидропероксидициклогексилперекиси берут 2 моль перекиси водорода на 1 моль циклогексанона; в безводном диэтиловом эфнре выход составляет 80% [6].

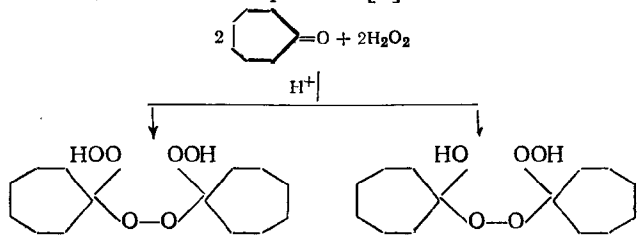
Таблица 103. **Состав продуктов взаимодействия циклогексанона с перекисью водорода при 30 °С**

Концентрация HNO_3, моль/л	Мольное соотношение H_2O_2:кетон	Продолжительность реакции, ч	Образующиеся продукты
0 (pH 7)	0,5:1	10	1,1′-Диоксидициклогексилперекись
0	3:1	10	То же
0,16	0,5:1	1	1-Окси-1′-гидропероксидициклогексилперекись
0,16	1:1	1	То же
0,16	3:1	1	1-Окси-1′-гидропероксидициклогексилперекись и следы 1,1′-дигидропероксидициклогексилперекиси
1,6	2:1	1	1,1′-Дигидропероксидициклогексилперекись
1,6	0,5:1	1	То же

Состав продуктов взаимодействия циклогексанона с перекисью водорода заметно зависит от присутствия кислоты и от ее концентрации, а также от соотношения реагентов (табл. 103) [7]. При небольшой концентрации кислоты единственным продуктом является 1-окси-1′-гидропероксидициклогексилперекись, а при высокой концентрации образуется 1,1′-дигидропероксидициклогексилперекись.

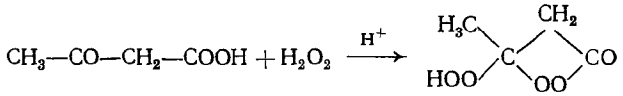
На основе 2-, 3- и 4-метилциклогексанонов получены 1-окси-1′-гидропероксии- и 1,1′-дигидропероксидиперекиси метилциклогексила [7, с. 100—106].

При реакции циклогептанона с 29%-ной перекисью водорода (мольное соотношение 3 : 1) в сильнокислой среде (0,77 г-экв HCl на 1 моль кетона) получена 1,1′-дигидропероксидициклогептилперекись с выходом 71%. При мольном соотношении реагентов 1 : 1 и в присутствии 0,08 г-экв HCl наряду с ней образуется 1-окси-1′-гидропероксидициклогептилперекись [8]:

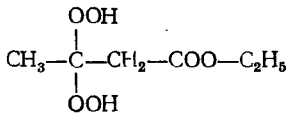


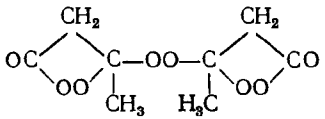
Синтез 1,1′-дигидропероксидициклогептилперекиси. К смеси 35,2 г 29%-ной перекиси водорода (0,3 моль) и 7,2 мл 35,5%-ной HCl (0,77 г-экв на 1 моль кетона) при минус 6—минус 8 °С и энергичном перемешивании прибавляют по каплям 11,2 г (0,1 моль) циклогептанона. После прибавления кетона смесь перемешивают еще 1,5 ч. Образовавшуюся дигидроперекись растворяют в петролейном эфире, промывают 5%-ным бикарбонатом натрия, сушат сульфатом магния и перекристаллизовывают из петролейного эфира. Получено 10,28 г продукта (71%). Дигидроперекись представляет собой игольчатые кристаллы (т. пл. 72,5—73,5 °С), хорошо растворимые в органических растворителях.

Интересная циклическая гидропероксиперекись получена при реакции ацетоуксусного эфира с 87—88%-ной перекисью водорода в среде метиленхлорида в присутствии серной кислоты [9]:



Наряду с этой циклической гидроперекисью (5-гидропероксн-5-метил-1,2-диоксоланон-3) образуются этил-3,3-дигидропероксибутират [9] и ди-1-(1-метил-2,3-диоксоланон-4)перекись [10]:

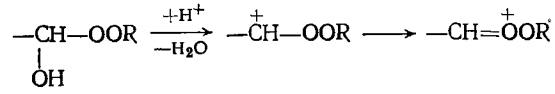




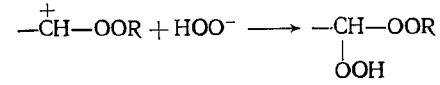
т. пл. 128—129 °С

Синтез 5-гидропероксн-5-метил-1,2-диоксоланона-3. К 75 г 30%-ной H_2O_2 при 20 °С и перемешивании приливают 4,5 мл концентрированной H_2SO_4 и 39 г ацетоуксусного эфира. Через 5 сут реакционную смесь обрабатывают диэтиловым эфиром. Экстракт промывают насыщенным раствором сульфата натрия и дистиллированной водой и сушат безводным сульфатом натрия. После удаления диэтилового эфира получают 21 г гидропероксиперекиси с R_f=0,55 (на силикагеле, с 10% поливинилового спирта; толщина слоя 1,5 мм; растворитель — смесь бензола и метилового спирта в соотношении 10 : 1).

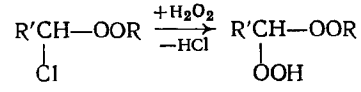
Второй способ синтеза гидропероксиалкилперекисей — нуклеофильное замещение НО-группы в пероксиспиртах на НОО-группу. Для этого проводят взаимодействие пероксиспирта с перекисью водорода в присутствии минеральной кислоты [11]. Предполагают, что реакция протекает с промежуточным образованием алкилпероксикарбониевого катиона:



Выше (стр. 149) рассмотрены свойства таких пероксикатионов. Их взаимодействие с анионами HOO^- или с молекулами H_2O_2 приводит к гидропероксиалкилперекисям:



Еще один способ синтеза гидропероксиалкилперекисей — нуклеофильное замещение галогена в α-хлоралкилперекисях на НОО-группу [12]:



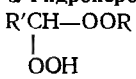
R — $C(CH_3)_3$ или $C(CH_3)_2(C_6H_{11})$ R′ — CH_3 или C_2H_5

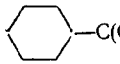
Реакцию проводят в присутствии органического основания в полярном органическом растворителе при 10—15 °С; перекись водорода используют в виде раствора в безводном диэтиловом эфире (метод А). Выход гидропероксиалкилперекиси 56—89% (табл. 104).

Реакцию можно проводить, минуя стадию выделения индивидуальных хлоралкилперекисей (метод Б). Выход гидропероксиалкилперекиси в этом случае составляет 69—88,5% в расчете на гидроперекись.

Синтез α-гидропероксиэтилгексагидро-α-кумилперекиси. Метод А. К 10 мл раствора перекиси водорода в безводном диэтиловом эфире (0,3 г H_2O_2 в 1 мл раствора) прибавляют 3,5 г (0,016 моль) α-хлорэтилгексагидро-α-кумилперекиси и 2 мл пиридина при комнатной температуре. Смесь перемешивают в течение 2—3 ч. Органический слой отделяют от осадка солянокислого пиридина, промывают водой и сушат безводным сульфатом магния. Растворитель удаляют, остаток перегоняют в вакууме и выделяют 2,9 г (82%) α-гидропероксиэтилгидро-α-кумилперекиси.

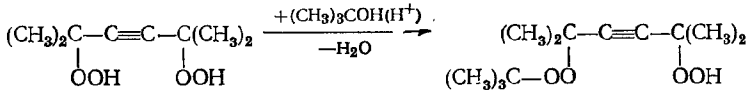
Таблица 104. **α-Гидропероксиалкилперекиси**



R	R′	Выход, %	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
$C(CH_3)_3$	CH_3	80	31—32 (при 133 Па)	1,4210	1,0020
То же	C_2H_5	89	41—42 (133 Па)	1,4225	1,0140
	CH_3	82	61—62 (1,33 Па)	1,4671	1,0270
То же	C_2H_5	56	71—72 (1,33 Па)	1,4661	1,0220

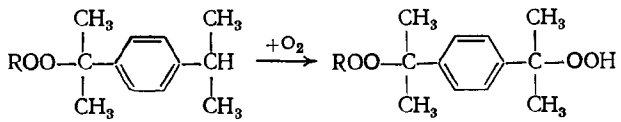
Метод Б. Смесь 6,3 г (0,04 моль) α-гидроперекиси гексагидрокумила и 4 мл уксусного альдегида растворяют в 30 мл хлороформа или хлористого метилена. В полученную смесь при минус 30—минус 35 °С пропускают сухой хлористый водород в течение 30—40 мин, затем прибавляют 20 мл раствора перекиси водорода в безводном диэтиловом эфире (0,3 г H_2O_2 в 1 мл раствора) и 15 мл пиридина при —20 °С и энергичном перемешивании. По окончании перемешивания смесь медленно (за 2—3 ч) доводят до комнатной температуры. Дальнейшие операции проводят аналогично методу А. Выход α-гидропероксиэтилгексагидро-α-кумилперекиси 69%.

Гидропероксиалкилперекиси получают также по реакции дигидроперекисей со спиртами [13, 14]:



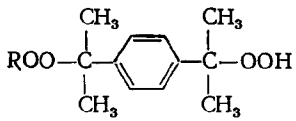
Синтез 2,5-диметил-2-*трет*-бутилперокси-5-гидропероксигексина-3 [14]. Смесь 15,66 г (0,09 моль) 2,6-диметил-2,5-дигидропероксигексина-3 (его можно получить по методу [15]), 6,66 г (0,09 моль) *трет*-бутилового спирта, 7,5 мл 70%-ной серной кислоты и 50 мл бензола перемешивают при 20—23 °С в течение 3,5 ч. Затем к смеси добавляют 50 мл диэтилового эфира. Органический слой отделяют, отмывают 5%-ным бикарбонатом натрия и водой и сушат сульфатом магния. Растворитель отгоняют при 20—23 °С и 266 гПа. Сырой продукт представляет собой бесцветное вязкое масло. Его очищают низкотемпературной кристаллизацией из гексана: кристаллическую массу отфильтровывают на холоду (минус 15—минус 20 °С), затем повышают температуру до 20—23 °С и промывают осадок гексаном (три раза по 10 мл); на фильтре остается исходная перекись. Перекристаллизацию повторяют трижды. Выделяют 8,5 г непредельной гидропероксиперекиси (выход 51,2%); т. пл. 34—35 °С.

Перекиси с гидроперекисной и пераралкильной группами (гидропероксиаралкилперекиси) получают окислением *трет*-алкилперокси-*п*-диизопропилбензолов кислородом воздуха [16, 17]:



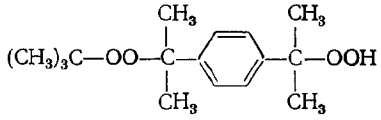
R — $C(CH_3)_3$, $C(CH_3)_2(C_2H_5)$ или $C(CH_3)_2(C_6H_5)$

Таблица 105. **Гидропероксиаралкилперекиси**



R	Выход, %	Содержание основного вещества, %	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
$C(CH_3)_3$	60	99,0	56	—	—
$C(CH_3)_2(C_2H_5)$	55	99,3	—	1,4955	1,0116
$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	63	99,5	35	—	—

Синтез *п-трет*-бутилпероксиизопропилгидропероксиизопропилбензола:



К 10 г (0,04 моль) *п-трет*-бутилпероксидиизопропилбензола, растворенным в 18 г (0,16 моль) хлорбензола, добавляют 0,05 г мелкодисперсного безводного карбоната натрия. Затем через смесь при 80 °С пропускают воздух со скоростью 30 мл/мин. Через 50 ч накопление гидропероксиперекиси в реакционной массе достигает 70% (в расчете на исходную перекись). Ее выделяют в виде натриевой соли, которую получают взаимодействием эквимольного количества 30%-ного едкого натра с оксидатом. Соль отмывают от остатков маточного раствора *н*-гексаном или бензолом. Затем, пропуская CO_2 в водную суспензию соли, выделяют гидропероксиаралкилперекись в виде кристаллов. Получают 6,8 г (выход 60%) гидропероксиаралкилперекиси с 99% основного продукта.

Выход и константы гидропероксиаралкилперекисей, полученных этим способом, представлены в табл. 105.

Перекиси с перэфирной и пераралкильной (аралкильной) группами получают описанными выше методами. В качестве исходных соединений используют гидропероксиперекиси или перекисные соединения с карбоксильной группой.

Синтезы на основе гидропероксиперекисей проводят, осуществляя их реакции с ангидридами или хлорангидридами [3, 8, 14, 18, 19]. Ацетилирование гидропероксиперекисей уксусным ангидридом гладко идет при 30—50 °С с высоким выходом соответствующих диперацетатов (табл. 106). Полученные триперекиси легко взрываются при ударе, трении и нагревании [3, 19].

Реакции гидропероксиперекисей с ангидридами двухосновных кислот идут аналогично синтезу карбоксилсодержащих перэфиров; при этом получаются перекисные соединения, содержащие в моле-

Таблица 106. **Диперацетаты, полученные на основе 1,1′-дигидропероксиперекисей и уксусного ангидрида**

Исходная перекись	Взято перекиси, г	Взято уксусного ангидрида, мл	Температура, °С	Продолжительность реакции, ч	Выход диперацетата, %	Т. пл., °С
	1,0	15	50	1,0	67,0	134 [3]
	0,5	10	50	1,0	86,0	141—143 [3]
	2,3	10 (катализатор 0,4 г CH_3COONa)	10—30	2,5	91,8	73—74 [18]
	0,8	10 (катализатор 0,1 г CH_3COONa)	30	2,5	93,1	78—79 [8]
	1,0	5 (катализатор 0,1 г CH_3COONa)	31—32	2,0	92,4	77,5—78,0 [19]

куле перэфирную, перекисную и карбоксильную группы [14]:

Выход и т. пл. этих перекисных соединений таковы:

R	Выход, %	Т. пл., °С	R	Выход, %	Т. пл., °С
$(CH_2)_2$	71,5	73		63,3	78
	70,6	90			

Реакции дигидропероксидциклоалкилперекисей с хлорангидридами кислот проводят в среде пиридина [18, 19]:

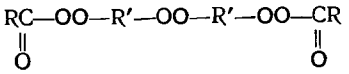
Общая методика синтеза состоит в следующем. К энергично перемешиваемому раствору 0,02 моль дигидропероксидициклоалкилперекиси в 15—20 мл пиридина при 0—10 °С по каплям прибавляют хлорангидрид кислоты (0,05 моль). Через 1—1,5 ч после прибавления хлорангидрида выгружают реакционную смесь в ледяную воду. Осадок отделяют, промывают слабой соляной кислотой и водой и кристаллизуют из смеси этилового спирта и бензола (2 : 1).

Ацетилирование 1,1′-дигидропероксидициклогептилперекиси хлорангидридами проводят в среде петролейного эфира в присутствии пиридина при —5 °С [8]. Все диперэфиры — кристаллические вещества (табл. 107), чувствительные к удару и трению (за исключением высокомолекулярных диперэфиров).

Перэфирные производные алкилперекисей получают из хлорангидридов алкилпероксикарбоновых кислот в пиридине [20, 21]:

Синтез 3-*трет*-бутилперокси-*трет*-бутилпероксибутаноата. К смеси 2,08 г (0,01 моль) хлорангидрида пероксикарбоновой кислоты и 2,7 г (0,03 моль) гидроперекиси *трет*-бутила, растворенной в 20 мл безводного диэтилового эфира,

Таблица 107. **1,1′-Диацилпероксидициклоалкилперекиси**



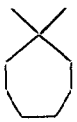
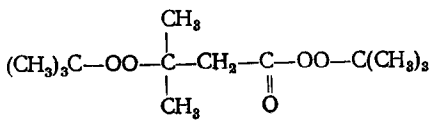
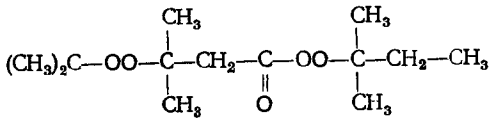
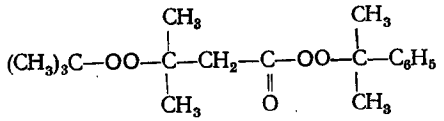
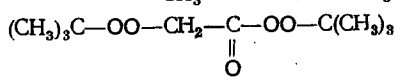
R	R′	Выход, %	Т. пл., °С	Литература
CH_3		92,8	73—74	[18]
C_2H_5		86,0	83—84	
C_9H_{19}-*н*		80,8	53—54	
C_6H_5		77,5	75—76	
CH_3		78,0	78,0—78,5	[19]
C_2H_5		78,3	40,0—40,5	
C_3H_7-*н*		38,1	52,0—52,5	
C_9H_{19}-*н*		59,2	45—46	
CH_2Cl		38,5	76,5	
C_3H_7-*н*		60,5	33—34	[8]
C_6H_5		62,2	104—105	

Таблица 108. **Перэфиры алкилпероксикарбоновых кислот**

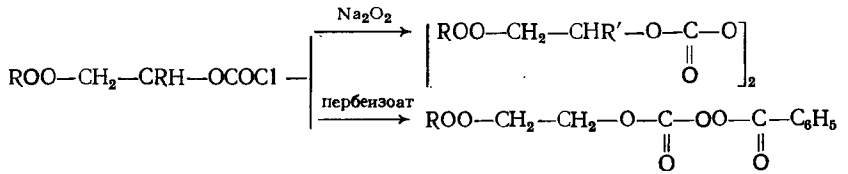
Перэфир	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
	83,5	1,4295	0,9866	[20]
	77,0	1,4333	0,9658	[20]
	70,0	1,4838	1,0720	[20]
	42,0	1,4260	1,0130	[21]

при 0 °С прибавляют по каплям при перемешивании 1,58 г (0,02 моль) пиридиина, растворенных в 5 мл эфира. После прибавления перемешивают реакционную смесь 1 ч при 10 °С и отфильтровывают. Солянокислый пиридин на фильтре промывают безводным диэтиловым эфиром. Маточный раствор и объединенные эфирные вытяжки обрабатывают ледяной 10%-ной соляной кислотой, ледяной водой и суспензией окиси магния. Затем отмывают продукт ледяной водой до нейтральной реакции и сушат 4 ч сульфатом натрия. Из высушенного раствора удаляют растворитель и избыток гидроперекиси (при комнатной температуре и 2,66 Па).

Получена диперекись в количестве 2,18 г (выход 83,5%). Она дает на хроматограмме одно пятно (силуфол; система — гексан : ацетон = 10 : 1,5; проявитель — солянокислый N,N-диметил-*п*-фенилендиамин, растворенный в метиловом спирте).

Свойства перэфирных производных алкилперекисей приведены в табл. 108.

Перекиси с перкарбонатной и пералкильной группами получают взаимодействием хлорформиатов, содержащих алкилпероксигруппу, с перекисью натрия или пербензоатом бария (выход перекиси 75—80%) [22]:



R — $C(CH_3)_3$ или $C(CH_3)_2(C_6H_5)$ R′ — H или CH_3

Такие перекиси представляют собой маслянистые жидкости, растворимые в диэтиловом эфире, ацетоне и бензоле. Они выделяют иод из подкисленных растворов иодида калия. При нагревании взрываются.

Синтез β,β′-ди-*трет*-бутилпероксиэтил-α,α′-пероксидикарбоната. Первая стадия — хлорформилирование β-оксиперекиси. В реактор с мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром при —15 °С загружают 33 г (0,33 моль) фосгена и в течение 30—40 мин при перемешивании прибавляют по каплям 13,4 г (0,1 моль) β-оксиперекиси. Смесь выдерживают 5 ч при 0 °С, после чего избыточный фосген отдувают безводным азотом. Остаток разгоняют в вакууме. Выход продукта 81%; т. кип. 65—68 °С (при 266,6 Па); $n_D^{20} = 1{,}4230$; $d_4^{20} = 1{,}043$.

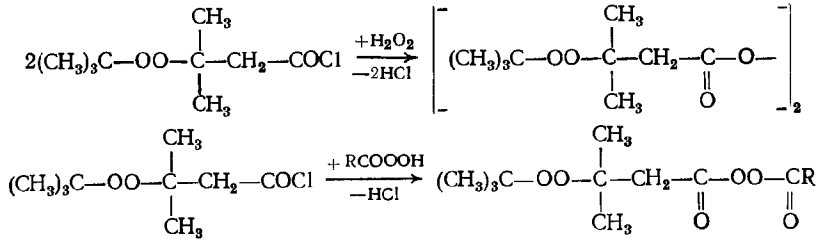
Аналогично получают 2-*трет*-бутилпероксиизопропилхлорформиат с выходом 78% (т. кип. 65—70 °С при 266,6 Па; $n_D^{20} = 1{,}4244$; $d_4^{20} = 1{,}041$) и 2-кумилпероксиэтилхлорформиат с выходом 71% ($n_D^{20} = 1{,}5283$; $d_4^{20} = 1{,}192$).

Вторая стадия — синтез диперекиси. В тот же реактор загружают 9,83 г (0,1 моль) диэтилового эфира. Смесь охлаждают до 0 °С и, энергично перемешивая, по каплям прибавляют раствор перекиси натрия (2,0 г NaOH, 18 мл воды и 4 мл 28%-ной H_2O_2). Потом смесь перемешивают еще 2—3 ч. Органический слой отделяют, промывают холодной водой и сушат прокаленным сульфатом натрия. Эфир удаляют при пониженном давлении. Остается 7,05 г целевого перекисного соединения.

Синтез β-*трет*-бутилпероксиэтил-α-пербензоата. В реактор с мешалкой и термометром загружают 10,3 г пербензоата бария, 50 мл диэтилового эфира и 0,5 мл воды. Смесь охлаждают до 0—2 °С, затем по каплям прибавляют 10,0 г *трет*-бутилпероксиэтилхлорформиата так, чтобы температура не поднималась выше 5 °С. Смесь выдерживают 5,5 ч, затем эфирный слой отделяют, промывают

водой и сушат прокаленным сульфатом натрия. Эфир удаляют при понижении давлении. Остается 6,5 г целевого продукта.

Перекиси с перацильной и пералкильной группами получены при взаимодействии хлорангидрида 3-*трет*-бутилперокси-3-метилбутановой кислоты с перекисью водорода или перкислотами (перуксусная, пербензойная) в среде безводного диэтилового эфира в присутствии пиридина при минус 3 — минус 7 °С (выход 60—65%) [23]:



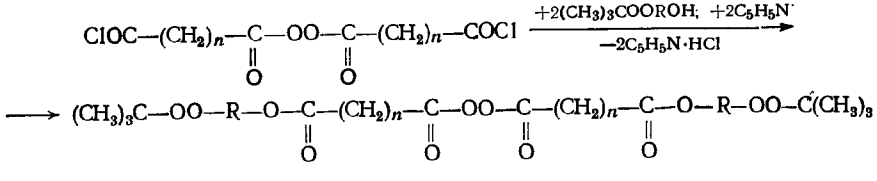
R — CH_3 или C_6H_5

Перекиси представляют собой слегка окрашенные жидкости, стабильные при хранении при 0 °С в течение месяца.

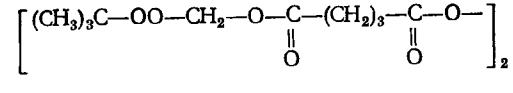
Синтез перекиси 3-*трет*-бутилперокси-3-метилбутаноила. К смеси 2,08 г (0,01 моль) хлорангидрида 3-*трет*-бутилперокси-3-метилбутановой кислоты и 6 мл 4,5 М раствора перекиси водорода (0,03 моль) в 15 мл диэтилового эфира прибавляют по каплям при —7 °С и перемешивании 1,58 г (0,02 моль) пиридина, растворенных в 5 мл диэтилового эфира. После прибавления пиридина перемешивают реакционную смесь 1 ч при 10 °С и быстро отфильтровывают. Маточный раствор, разбавленный 50 мл эфира, промывают холодной 10%-ной соляной кислотой, ледяной водой, 5%-ным раствором бикарбоната натрия, снова ледяной водой (до нейтральной реакции) и сушат сульфатом магния. Растворитель удаляют в вакууме.

Остается 1,23 г продукта, что соответствует выходу 65% в расчете на взятый хлорангидрид. После двукратного вымораживания из смеси петролейного и диэтилового эфиров (3 : 1) при —60 °С содержание основного продукта составляет 97,5%.

При взаимодействии дихлорангидридов пероксидикарбоновых кислот с пероксиспиртами можно получить триперекиси с одной перацильной и двумя пералкильными группами [24]:

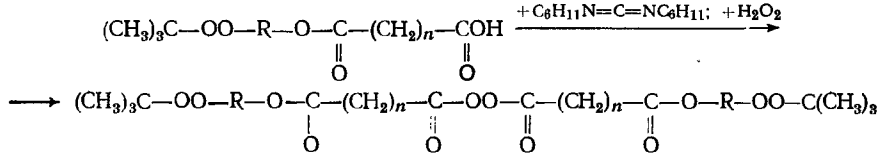


Синтез ди-*трет*-бутилпероксиметилового эфира пероксидиглутаровой кислоты:

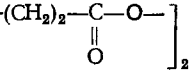


Растворяют 18 г (0,15 моль) *трет*-бутилпероксиметаиола в 50 мл безводного бензола и при энергичном перемешивании и охлаждении до 5 °С прибавляют по каплям 15 г (0,05 моль) дихлорангидрида пероксидиглутаровой кислоты (методику ее синтеза см. на стр. 223) и 9 г (0,11 моль) пиридина. Перемешивание продолжают в течение 2 ч. Затем смесь переносят в делительную воронку, разбавляют 50 мл бензола и отмывают последовательно разбавленной соляной кислотой (1 : 10) до кислой реакции, затем водой, 4%-ным едким натром и снова водой. Бензольный раствор сушат сульфатом магния и удаляют растворитель в вакууме. Получено 16,5 г (71%) триперекиси; $n_D^{20} = 1{,}4450$; $d_4^{20} = 1{,}1093$.

Аналогичные триперекиси получают из монопероксиэфиров дикарбоновых кислот (синтезируемых реакцией ангидридов дикарбоновых кислот с пероксиспиртами [25]) и перекиси водорода в присутствии N,N-дициклогексилкарбодиимида [24]:

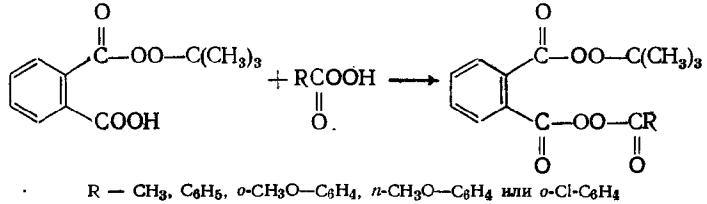


Синтез ди-*трет*-бутилпероксиметилового эфира пероксидиянтарной кислоты:



К охлаждениому до 0 °С раствору 0,05 моль N,N-дициклогексилкарбодиимида в диэтиловом эфире прибавляют 0,25 моль перекиси водорода, растворенной в диэтиловом эфире. При энергичном перемешивании и охлаждении к смеси прибавляют 0,05 моль *трет*-бутилпероксиметилового эфира янтарной кислоты. Реакцию проводят при минус 2—2 °С в течение 6 ч. Выпавшие кристаллы N,N-дициклогексилкарбамида отфильтровывают и промывают небольшим количеством диэтилового эфира. Полученный эфирный раствор переносят в делительную воронку и промывают насыщенным раствором сульфата аммония, 10%-ным раствором соды и водой и сушат безводным сульфатом магния. Эфир отгоняют в вакууме. Получено 8,1 г продукта (выход 74%; т. пл. 62—63 °С).

Перекиси с перэфирной и перацильной группами были впервые получены из *трет*-бутилмоноперфталата и перкислоты (или перекиси водорода) в присутствии конденсирующего агента N,N-дициклогексилкарбодиимида [26]:



R — CH_3, C_6H_5, *o*-CH_3O—C_6H_4, *n*-CH_3O—C_6H_4 или *o*-Cl-C_6H_4

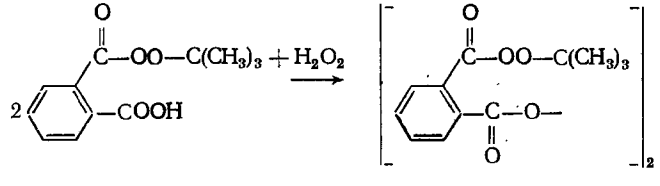
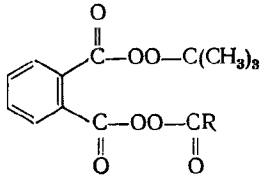


Таблица 109. **Диперекиси с перэфирной и перацильной группами**



полученные на основе *трет*-бутилмоноперфталата при мольном соотношении фталата, перкислоты и имида, равном 1 : 1 : 1

№ опыта	R	Температура, °С	Время реакции, ч	Содержание диперекиси в продукте, %	Выход диперекиси, %	Т. пл., °С
1	CH_3	18—23	1,5	98,4	79,6	*
2	C_6H_5	0—3	1,8	99,6	72,9	91—92
3	То же	0—3	14,0	—	81,9	—
4	*o*-$CH_3O—C_6H_4$	0—3	2,2	99,3	77,3	77,5—78,5
5	*n*-$CH_3O—C_6H_4$	0—3	2,8	99,1	80,0	76—77
6	*o*-ClC_6H_4	18—23	3,0	99,8	76,5	51,5—52,5
7	То же	8—11	3,5	99,2	75,1	86,5—87,5

Примечание. В опыте 1 использовали 97%-ную перуксусную кислоту; в опыте 3—99%-ную пербензойную кислоту; в опыте 7—99,8%-ную *о*-хлорпербензойную кислоту; в других опытах перкислоты в чистом виде не выделялись.

* n_D^{20} = 1,5049; d_4^{20} = 1,1859.

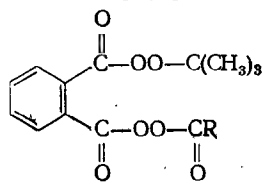
Реакцию с перкислотой (табл. 109) лучше проводить при 18—23 °С и мольном соотношении фталат : перкислота : имид, равном 1 : 1 : 1; растворитель — диэтиловый эфир; время реакции 1,5 ч.

Синтез *о*-карбо-*трет*-бутилпероксибензоилперекиси. Для этого используют 4,64 М раствор перекиси водорода в диэтиловом эфире и берут ее трехкратный мольный избыток. Температура синтеза 8—11 °С, продолжительность реакции 3,5 ч. Выход перекиси составляет 75,1% при содержании осиовного продукта 99,2%. Т. пл. 86,5—87,5 °С.

К 0,01 моль N,N-дициклогексилкарбодиимида, растворенным в 20 мл диэтилового эфира, при постоянном перемешивании за 2—5 мин приливают эфирный раствор смеси 0,01 моль *трет*-бутилмоноперфталата и 0,01 моль перкислоты или последовательно прибавляют эфирные растворы перекиси водорода и фталата. Общий объем раствора 60—100 мл. За ходом реакции следят по уменьшению содержания перкислоты в растворе. Общее содержание перекисей определяют иодометрическим титрованием [27], а содержание перкислоты определяют титрованием по этой же методике параллельной пробы в присутствии дифенилсульфида [28]. Опыт продолжают до полного исчезновения перкислоты в растворе.

N,N′-Дициклогексилкарбамид выпадает в осадок сразу же после начала опыта; выход его почти теоретический. Эфирный раствор отфильтровывают, а остаток промывают диэтиловым эфиром. Эфирные вытяжки соединяют с основным раствором, обрабатывают сульфатом аммония (в случае триперекиси), затем 5%-ным раствором бикарбоната натрия, водой и сушат сульфатом магния. Эфир удаляют в вакууме при комнатной температуре.

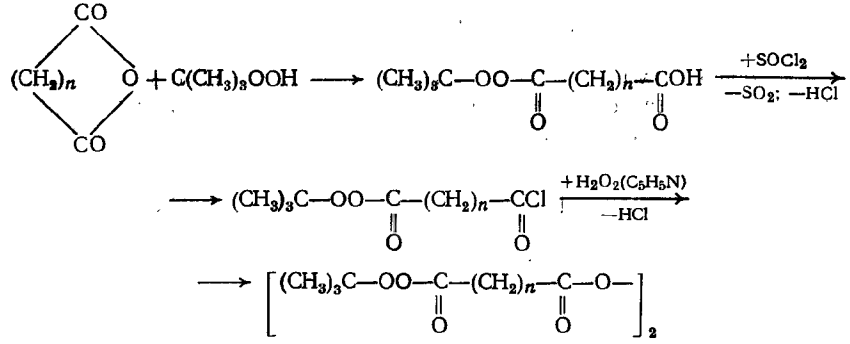
Индивидуальные диперекиси с перэфирной и перацильной группами



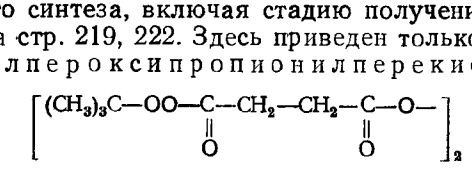
идентифицируют при хроматографировании в тонком слое силикагеля марки КСК для хроматографии в двух системах растворителей — А (бензол : ацетон = =9 : 1) и Б (CCl_4 : этилацетат = 4 : 1). Хроматографирование проводят в слое силикагеля (размер частиц 0,08—0,16 мм), закрепленном рисовым крахмалом. Для обнаружения пятен используют раствор, приготовленный из ледяной уксусной кислоты (3 мл), насыщенного водного раствора катионита (2 мл) и крахмала (5 мл). Результаты хроматографирования таковы:

	R_f для А	R_f для Б
CH_3	0,67	0,40
C_6H_5	0,74	0,54
o-$CH_3O—C_6H_4$	0,67	0,44
n-$CH_3O—C_6H_4$	0,70	0,47
o-ClC_6H_4	0,70	0,51

При взаимодействии ангидридов дикарбоновых кислот с гидроперекисью *трет*-бутила были синтезированы перэфиры и на их основе — диацилперекиси [29]:



Методики этого синтеза, включая стадию получения хлорангидрида, описаны на стр. 219, 222. Здесь приведен только синтез 3-карбо-*трет*-бутилпероксипропионилперекиси:



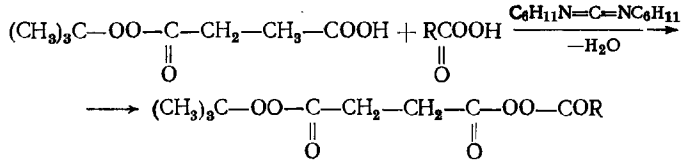
К смеси 30 мл диэтилового эфира, 4,1 мл 25%-ной перекиси водорода и 3,2 мл пиридина при минус 10—0 °С и перемешивании добавляют по каплям 8,35 г хлорангидрида 3-карбо-*трет*-бутилпероксипропионилхлорида. После прибавления хлорангидрида перемешивают смесь еще 15 мин, отделяют эфирный слой, промывают его разбавленной соляной кислотой (1 : 10), 5%-ной щелочью и во-

дой и сушат сульфатом магния. Растворитель удаляют в вакууме. Получено 3,5 г перекиси (выход 46%); т. пл. 54—55 °С.

Аналогично получена 4-карбо-*трет*-бутилпероксибутирилперекись с выходом 61%; $n_D^{25}=1{,}4488$; $d_4^{25}=1{,}1390$.

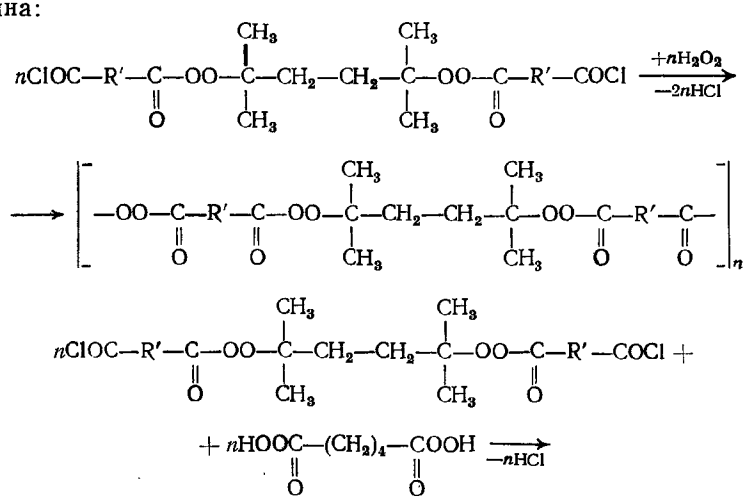
Однако по сравнению с методом [26] (применимым также и к алифатическим производным [30]) выход перекисных соединений при данном методе [29] в два раза ниже и продукт получается менее чистым. Так, 3-карбо-*трет*-бутилпероксипропионилперекись получается по методу [26] (синтез ведут так, как описано в работе [30]) с выходом 82,2% и имеет т. пл. 57—58 °С, что соответствует 99,6% основного продукта.

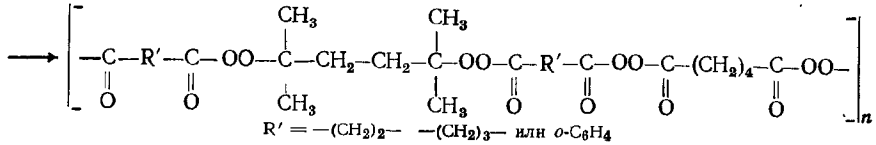
В работе [30] описаны также синтезы ацетил- и бензоил-3-карбо-*трет*-бутилпероксипропионилперекисей (R—CH_3 или C_6H_5):



Выход ацетил-3-карбо-*трет*-бутилпероксипропионилперекиси равен 77,5% (т. пл. 32—33 °С; 99,4% основного продукта). Выход бензоил-3-карбо-*трет*-бутилпероксипропионилперекиси равен 88,7% (т. пл. 49—50 °С; 99,7% основного продукта).

Сравнительно недавно были получены олигоперекисные соединения, содержащие перэфирные и перацильные группы [31]. Для этого провели поликонденсацию дихлорангидрида, содержащего две перэфирных группы, с перекисью водорода или диперадипиновой кислотой в присутствии пиридина:





Эти олигомерные перекиси представляют собой вязкие прозрачные масла, а производные *о*-диперфталевой кислоты являются белыми кристаллическими веществами. Олигомерные перекиси растворимы в бензоле, стироле, хлороформе, метиленхлориде и тетрагидрофуране.

Перекиси, содержащие две или более одинаковые перекисные группы (ди- и полигидроперекисные, ди- и полипералкильные, ди- и полиперацильные соединения), получают методами, аналогичными используемым для синтеза моноперекисных соединений.

Ди- и полигидроперекиси получают реакцией монокарбонильных [9, 10, 32] и дикарбонильных соединений [33] с 87—92%-ной перекисью водорода в виде водных или эфирных растворов. Реакцию проводят также в метиленхлориде в присутствии серной кислоты [9, 10].

При взаимодействии третичных гликолей с 50%-ной перекисью водорода в присутствии концентрированной серной кислоты при температуре ниже 0 °С и длительности реакции $\approx$5 ч получены дигидроперекиси с выходом 79—85% [15].

Дигидроперекиси получают также окислением углеводородов кислородом воздуха [7, с. 137—142; 34, с. 98—102; 35, 36]. Так, при окислении *м*- и *п*-диизопропилбензола получают кристаллические дигидроперекиси *м*- и *п*-диизопропилбензола (т. пл. 63,4—64,4 °С и 151 °С соответственно). Окисление проводят в жидкой фазе при 80—90 °С. Для получения приемлемой концентрации дигидроперекиси в оксидате (до 6% масс.) окисление, например, *м*-диизопропилбензола приходится вести до тех пор, пока суммарное содержание моно- и дигидроперекисей не превысит 65% (масс.). Соединения металлов постоянной валентности (в частности, Na) ускоряют не только зарождение цепей, но и превращение моногидроперекиси в дигидроперекись [37].

Дипералкильные соединения получают взаимодействием гидроперекисей с кетонами и альдегидами [38—41], с гликолями [42], с пероксиспиртами [43], с α-хлоралкилперекисями [44] и с пероксиацеталями [45].

Кетоны реагируют с гидроперекисями *трет*-бутила и *трет*-амила в присутствии соляной кислоты и водоотнимающих средств ($CaCl_2$, B_2O_3) при 0—5 °С:

$$RCOR' + 2R''OOH \xrightarrow[-H_2O]{} RR'C(OOR'')_2$$

Выход диперокси кеталей составляет 49—85% (табл. 110). Диперокси кетали представляют собой бесцветные маслянистые жидкости. Низшие представители можно перегонять без разложения.

Таблица 110. Ди-*трет*-бутил(*трет*-амил)пероксикетали $RR'C(OOR'')_2$

R	R′	R″	Выход, %	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
CH_3	C_2H_5	$C(CH_3)_3$	85	—	1,4140	—	[38]
CH_3	C_3H_7-*н*	$C(CH_3)_3$	83	—	1,4168	—	[38]
C_2H_5	C_2H_5	$C(CH_3)_3$	79	—	1,4155	—	[38]
CH_3	CH_3	$C(CH_3)_2(C_2H_5)$	67	64—65 (при 133,3 Па)	1,4220	0,9151	[40]
CH_3	C_2H_5	$C(CH_3)_2(C_2H_5)$	72	75—77 (266,6 Па)	1,4254	0,8999	[40]
C_2H_5	C_2H_5	$C(CH_3)_2(C_2H_5)$	49	—	1,4318	0,9108	[40]

Синтез 2,2-ди(*трет*-амилперокси)пропана [40]. К смеси 17,4 г (0,3 моль) ацетона, 20 г (≈0,2 моль) концентрированной соляной кислоты и 10 г (0,09 моль) хлорида кальция при 0—5 °С прибавляют 16,6 г (0,16 моль) гидроперекиси *трет*-амила. Реакционную смесь выдерживают 1 ч при комнатной температуре (увеличение времени и повышение температуры до 50 °С не влияет на выход конечного продукта). После соответствующей обработки и перегонки в вакууме получено 13,4 г вещества (69%).

Алифатические альдегиды в указанных условиях не образуют соответствующих ацеталей — реакция останавливается на стадии образования пероксиспиртов. Чтобы получить диперокси ацетали, необходимо применять в качестве катализатора хлорную кислоту и повышать температуру до 45—55 °С [39]; можно также использовать соляную кислоту как катализатор [40]. Водоотнимающим средством может быть хлорид кальция. Синтез идет по схеме:

$$RCHO + 2R'OOH \xrightarrow[-H_2O]{} RCH(OOR')_2$$

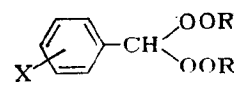
Выход диперокси ацеталей составляет 56—87,5% (табл. 111).

Синтез ди-*трет*-амилпероксиметана [40]. К 0,08 моль 36%-ного формалина, 9 г (≈ 0,07 моль) концентрированной соляной кислоты и 10 г (0,14 моль) хлорида кальция при 0—5 °С прибавляют 0,16 моль гидроперекиси *трет*-амила. Смесь выдерживают 1 ч при комнатной температуре, а затем в течение 3 ч медленно нагревают до 40—50 °С. После этого в колбу добавляют воду для растворения хлорида кальция. Органический слой отделяют, несколько раз промывают водой и сушат сульфатом магния. После перегонки в вакууме получают 10,3 г диперекиси.

Таблица 111. Ди-*трет*-амилпероксиацетали алифатических альдегидов $RCH[—OO—C(CH_3)_2—C_2H_5]_2$

R	Выход, %	Т. кип. °С	n_D^{20}	d_4^{20}
H	56,0	76—78 (при 400 Па)	1,4250	0,9240
CH_3	87,5	60 (133,3 Па)	1,4233	0,9141
C_3H_7	68,4	72—74 (133,3 Па)	1,4269	0,9046

Таблица 112. Диперокси ацетали ароматических альдегидов



X	R	Выход, %	n_D^{20}	Литература
H	$C(CH_3)_2(C_2H_5)$	44,8	1,4800	[40]
о-F	$C(CH_3)_3$	84,6	1,4550	[46]
п-F	$C(CH_3)_3$	80,0	т. пл. 30,5—31,0 °С	[46]
H	$C(CH_3)_2—C\equiv CH$	73,0	1,4990	[46]
о-Cl	$C(CH_3)_2—C\equiv CH$	68,3	1,5100	[46]
м-Cl	$C(CH_3)_2—C\equiv CH$	65,7	1,5040	[46]
п-Cl	$C(CH_3)_2—C\equiv CH$	74,4	т. пл. 65 °С	[46]

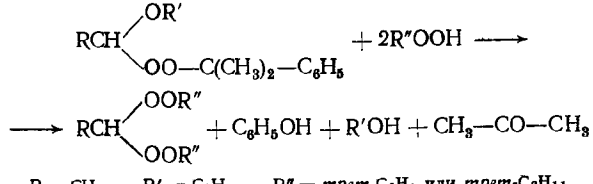
Примечание. Синтезированные соединения очищают, выдерживая в вакууме: для первого синтеза — в течение 2—3 ч при 100 °С и остаточном давлении 266,6 Па, для остальных — в течение 3—4 ч при 50—75 °С и 133,3 Па.

В случае ароматических альдегидов промежуточные пероксиспирты не образуются, а получаются сразу диперокси ацетали [40, 46]. При описанных выше условиях синтеза диперокси ацетали получены с выходом 44,8—84,6% (табл. 112).

Диперокси ацетали ароматических альдегидов — слегка окрашенные маслянистые жидкости или кристаллические вещества (в случае *пара*-замещенных). Они растворимы в обычных органических растворителях, стабильны при трении и ударе.

Разная реакционная способность кетонов и альдегидов в реакциях синтеза диперокси кеталей и диперокси ацеталей хорошо объясняется представлениями [43] о промежуточном образовании алкилпероксикарбкатионов [43]. Бо́льшая стабильность катионов $R_2\overset{+}{C}OOR$, получаемых при реакции кетонов с гидроперекисями, по сравнению с катионами $RC\overset{+}{H}OOR'$, образующимися из альдегидов, способствует образованию диперокси кеталей.

По аналогичному механизму, по-видимому, происходит замещение алкоксигрупп на алкилпероксигруппы [47] и замещение пероксикумильного остатка на *трет*-бутильный или *трет*-амильный [45]:



$R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $R'' =$ *трет*-C_4H_9 или *трет*-C_5H_{11}

К реагентам, взятым в эквимольных количествах, добавляют каталитическое количество 42%-ный хлорной кислоты и выдерживают в течение 5 ч при 40 °С. Так получают, например, 1,1-ди-*трет*-бутилпероксиэтан с выходом 30%; т. кип. 33—35 °С (при 133,3 Па); $n_D^{20}=1{,}4110$.

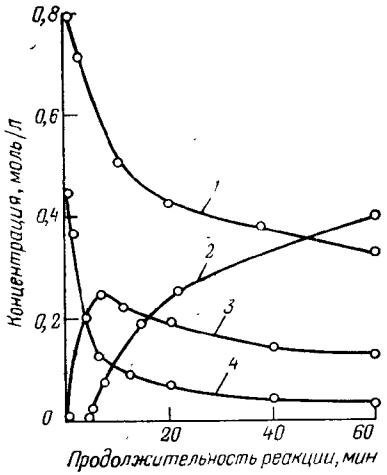
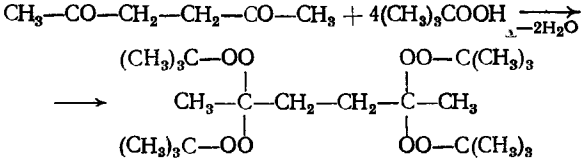


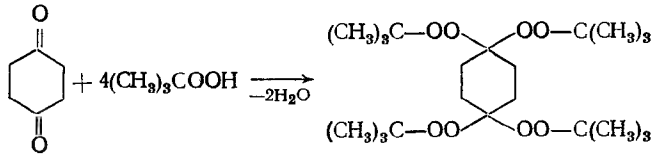
Рис. 31. Изменение концентрации гидроперекиси *трет*-бутила (*1*), 1,3-ди(*трет*-бутилпероксиизопропил)бензола (*2*), [1-(2-*трет*-бутилпероксиизопропил)-3-(2 оксиизопропил)]бензола (*3*) и 1,3-ди(2-оксиизопропил)бензола (*4*) при реакции 1,3-ди(2-оксиизопропил)бензола с гидроперекисью *трет*-бутила.

При реакциях дикетонов с гидроперекисями получают тетраалкил(арил)перекиси, используемые как структурирующие агенты. Так, при взаимодействии гександиона-2,5 с гидроперекисью *трет*-бутила в присутствии пятиокиси фосфора получается 2,2,5,5-тетра-*трет*-бутилпероксигексан [48]:



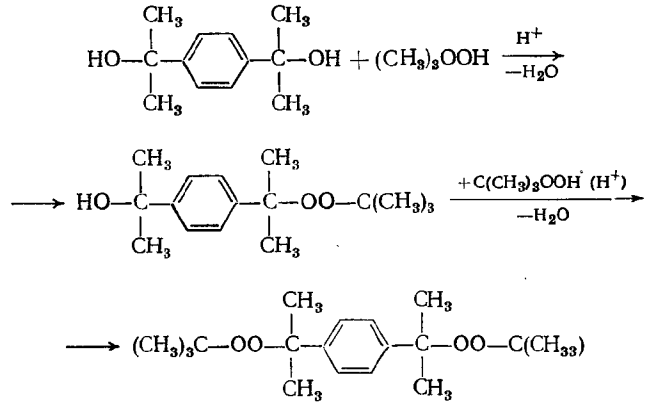
Получен также 2,2,5,5-тетракумилпероксигексан [49].

1,1,4,4-Тетра-*трет*-бутилпероксициклогексан образуется при реакции циклогександиона-1,4 с гидроперекисью *трет*-бутила в присутствии соляной кислоты и водоотнимающего агента [49]:



Синтез диперекисей на основе гликолей рассмотрим на примере реакции 1,3- и 1,4-ди(2-оксиизопропил)бензолов

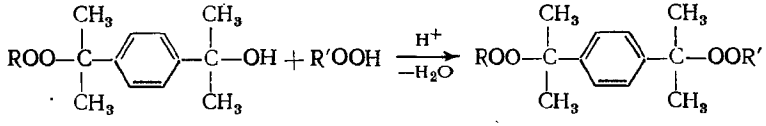
с гидроперекисью *трет*-бутила. В работе [42] изучены кинетические закономерности превращений этих гликолей в ледяной уксусной кислоте в присутствии хлорной кислоты. Из рис. 31 видно, что в ходе реакции образуется промежуточная оксиперекись (кривая *3*). Кривая *2*, характеризующая образование диперекиси, имеет индукционный период. Следовательно, реакция протекает ступенчато:



По экспериментально найденным константам скорости для начального периода реакции при 303 К подсчитаны ее кинетические параметры:

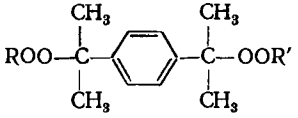
Соединение	k, л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$	$\Delta F^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(К·моль)	$\Delta H^{\neq}$, Дж/моль
1,3-Изомер	1,7	72,7	—228,2	—48,9
1,4-Изомер	15,3	67,3	—221,5	—43,1

Эти цифры показывают, что 1,4-изомер более реакционно способен, чем 1,3-изомер. Образующиеся в этом процессе оксиперекиси (и другие, подобного строения) можно использовать для получения разнообразных аралкильных диперекисей [17]:



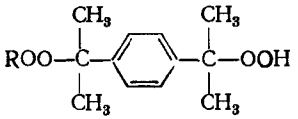
К смеси 0,02 моль гидроперекиси и 0,02 моль оксиперекиси, растворенных в 25 мл ледяной уксусной кислоты, при 20 °С добавляют 0,25 мл 0,1 н. раствора хлорной кислоты в уксусной кислоте и перемешивают смесь 3 ч. Реакционную массу разбавляют водой и выделяют кристаллическую или жидкую диперекись (ее очищают адсорбционной хроматографией на Al_2O_3).

Таблица 113. **Аралкильные диперекиси**



R	R′	n_D^{20}	d_4^{20}
$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	$C(CH_3)_3$	т. пл. 81 °С	—
$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	т. пл. 63 °С	—
$C(CH_3)_3$	$CH(CH_3)(C_6H_5)$	1,5125	1,0050
$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	$CH(CH_3)(C_6H_5)$	1,5410	1,0464
$C(CH_3)_3$	$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3)_2$	т. пл. 46 °С	—
$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3)_2$	т. пл. 64 °С	—
$C(CH_3)_3$	$CH_2{=}C(CH_3){-}C{\equiv}C(C_2H_5){-}C(CH_3)$	1,4941	0,9615
$C(CH_3)_3$	CH_3	1,4848	0,9845
$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	CH_3	1,5271	1,0420
$C(CH_3)_3$	C_2H_5	1,4823	0,9734
$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	C_2H_5	1,5236	1,0321
$C(CH_3)_3$	$C(C_6H_5)_2(CH_3)$	т. пл. 115,5 °С	—
$C(CH_3)_3$	$C(C_2H_5)(C_6H_5)_2$	т. пл. 83 °С	—

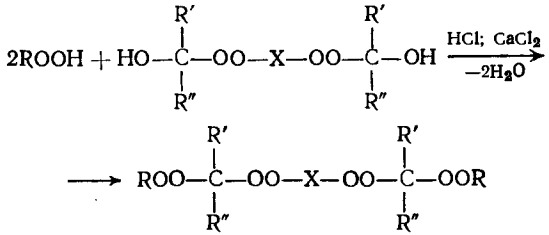
Аналогичные **аралкильные диперекиси можно получать алкилированием** гидропероксиперекисей такого строения



R′ = CH_3, C_2H_5, $C(CH_3)(C_6H_5)_2$ или $C(C_2H_5)(C_6H_5)_2$

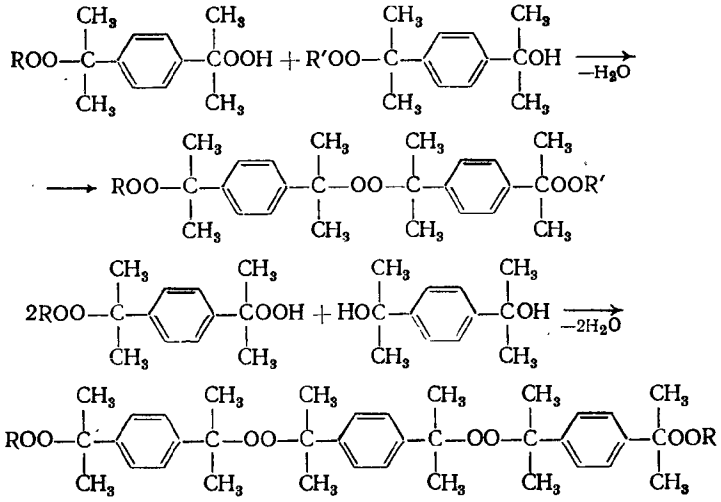
спиртамн и алкилсульфатами. В табл. 113 приведены константы синтезированных аралкильных диперекисей.

При взаимодействии алкильных и аралкильных гидроперекисей с пероксиспиртами в присутствии дегидратирующих веществ и кислотных катализаторов получают тетраалкил(арил)перекиси [50, 51]:



где R—$C(CH_3)_3$ или $C(CH_3)_2(C_6H_5)$; R′ и R″ — H, алкил, циклоалкил или аралкил; X — остаток *n*- или *м*-диизопропилбензола, 2,5-диметилгексана или 2,5-диметилгексина-3.

Взаимодействием гидропероксиперекисей с моно- и диоксиперекисями получают аралкильные три- и тетраперекиси. Реакцию проводят в ледяной уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты при 20 °С за 2 ч [52]:

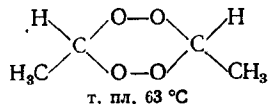


Выход три- и тетраперекисей аралкилов составляет 72—87% (табл. 114). Это — кристаллические вещества, стабильные при ударе и трении. Разлагаются с заметной скоростью при температуре выше 120 °С.

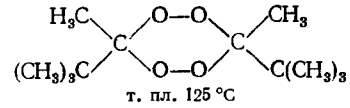
Полимерные алкил(арил)перекиси образуются при окислении олефиов [53].

Специфической группой ди- и триперекисей являются циклические перекиси.

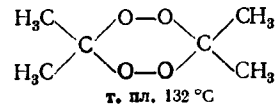
Циклические алкил(арил)диперекиси получают реакцией альдегидов и кетонов с перекисью водорода в концентрированной серной кислоте (или в уксусной кислоте в присутствии H_2SO_4) [3, 54—56]. Так получены перекисные производные 1,2,4,5-тетраоксана:



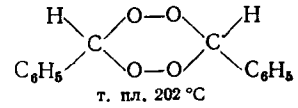
т. пл. 63 °С



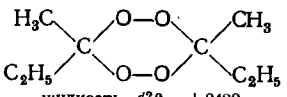
т. пл. 125 °С



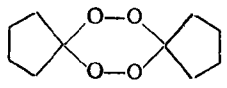
т. пл. 132 °С



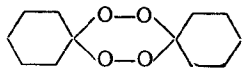
т. пл. 202 °С



жидкость; $d_4^{20} = 1{,}0420$



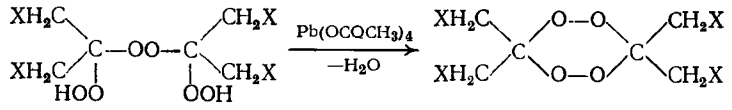
т. пл. 103—104 °С



т. пл. 133 °С

Эти диперекиси получаются с высоким выходом. Они чувствительны к нагреванию, удару и трению.

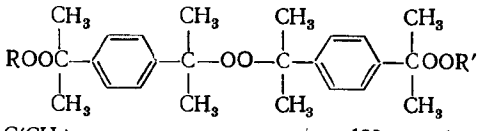
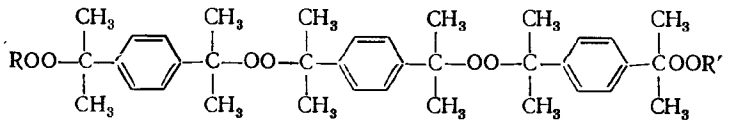
Хлорсодержащие кетоны при взаимодействии с перекисью водорода не образуют циклических диперекисных соединений. Соответствующие галогенсодержащие циклические диперекиси получены при обработке галогензамещенных ди(гидропероксиалкил)перекисей тетраацетатом свинца в уксусной кислоте [3]:



X — Cl или Hr

Синтез 3,3,6,6-тетра-(хлорметил)-1,2,4,5-тетраоксана. К 1,0 г (0,004 моль) ди-β,β-дихлор-α-гидропероксиизопропилперекиси, растворенной в 50 мл ледяной уксусной кислоты, добавляют 2,5 г (0,001 моль) тетраацетата свинца. После 0,5 ч постоянного взбалтывания добавляют 400 мл воды. Осадок отфильтро-

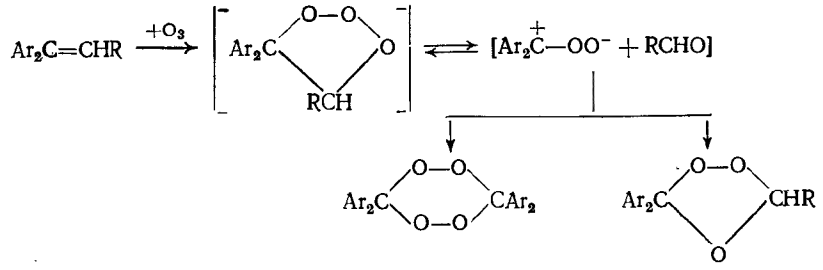
Таблица 114. **Аралкильные три- и тетраперекиси**

R	R′	Т. пл., °С	Выход, %
Триперекиси			
$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	130	87
$C(CH_3)_2(C_2H_5)$	$C(CH_3)_2(C_2H_5)$	84,5	86
$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	118	78
$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	$C(CH_3)_3$	123	78
Тетраперекиси			
$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	148	78
$C(CH_3)_2(C_2H_5)$	$C(CH_3)_2(C_2H_5)$	128	72
$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	137	80

вывают и растворяют в диэтиловом эфире. После удаления эфира продукт перекристаллизовывают из этилового спирта. Получено 150 мг продукта (выход 18%); т. пл. 80—82 °С.

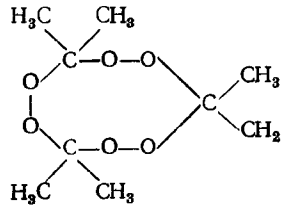
С выходом 21% по аналогичной методике получен 3,3,6,6-тетра(бромметил)-1,2,4,5-тетраоксан (т. пл. 104—105 °С).

Ароматические кетоны не реагируют с перекисью водорода, поэтому ароматические циклические диперекиси получают озонированием 1,1-диарилолефинов (выход до 10%) [57]:

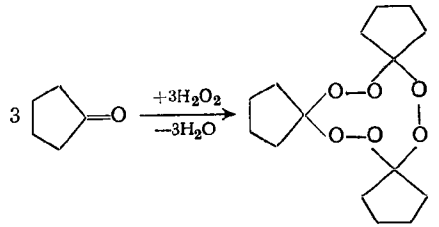


3,3,6,6-Тетрафенил-1,2,4,5-тетраоксан — высокоплавкое вещество (т. пл. 215 °С). 3,6-Дифенил-3,6-дитолил-1,2,4,5-тетраоксан имеет т. пл. 186—187 °С.

При реакциях кетонов с перекисью водорода образуются циклические триперекиси. Из ацетона и 10%-ной перекиси водорода при комнатной температуре за несколько дней образуется чрезвычайно взрывчатая триперекись (белый кристаллический порошок; т. пл. 97 °С) такого строения [54]:



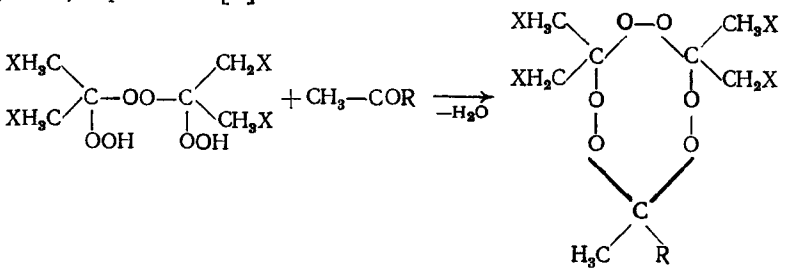
При реакции циклопентанона с 28%-ной перекисью водорода в присутствии соляной кислоты также получена циклическая триперекись [56]:



При комнатной температуре смешивают 0,05 моль циклопентанона и 0,05 моль 28%-ной перекиси водорода. К образовавшемуся раствору по каплям прибавляют 2,5 мл 35,5%-ной соляной кислоты так, чтобы температура не пре-

вышала 40 °С. Реакционную смесь оставляют на 20 ч при 20 °С. Твердую массу отделяют и растворяют в смеси метилового спирта и бензола (1 : 2). Получено 1,95 г белого мелкокристаллического вещества; выход 37%; т. пл. 161—162,5 °С.

Триперекисные производные 1,2,4,5,7,8-гексоксонана получают реакцией дигидропероксиперекисей с кетонами [3, 18]. Циклические триперекиси были получены из галогенсодержащих ди(гидропероксиперекисей [3]:



X — Cl или Br R — CH_3 или C_2H_5

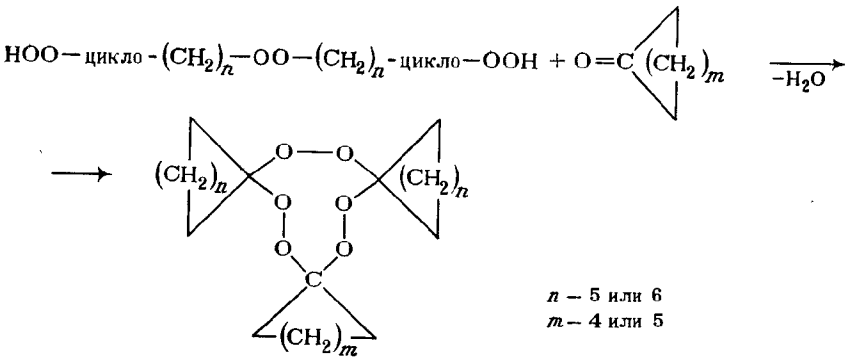
Синтез 9,9-диметил-3,3,6,6-тетра-(хлорметил)-1,2,4,5,7,8-гексоксонана [3]. Растворяют 100 мл ди(гидропероксиперекиси в 5 мл безводного ацетона и взбалтывают в течение 10 мин с 500 мг фосфорного ангидрида. Раствор при этом окрашивается (от желтого до коричневого). Затем раствор фильтруют и удаляют ацетон в вакууме. Кристаллический остаток перекристаллизовывают из водного этанола. Получено 40 мг продукта (выход 35%; т. пл. 138—140 °С).

Получены и другие производные 1,2,4,5,7,8-гексоксонана:

X	R	Выход, %	Т. пл., °С
Cl	C_2H_5	34	68—70
Br	CH_3	42	159—162

Все эти триперекиси — взрывчатые вещества, обладающие высокой чувствительностью к удару и трению.

Реакцию ди(гидропероксициклоалкил)перекисей с циклопентаноном и циклогексаноном, тоже приводящую к циклическим триперекисям, ведут в присутствии безводного сульфата меди [18]:

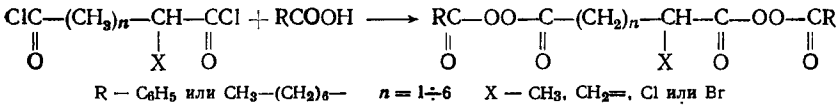


n — 5 или 6
m — 4 или 5

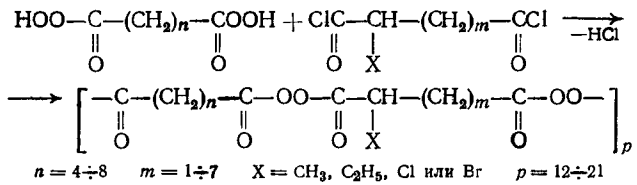
Общая методика получения таких триперекисей. Смешивают 0,01—0,022 моль ди(1-гидропероксициклоалкил)перекиси и 5 мл циклического кетона с 2—3 г безводного сульфата меди и на 1—2 сут оставляют при комнатной температуре. Затем реакционную смесь выгружают в воду, а осадок перекристаллизовывают. Получены такие триперекиси:

n	m	Выход, %	Т. пл., °С	n	m	Выход, %	Т. пл., °С
5	4	68,3	163—164	5	5	30,3	58—59
5	Ацетон	60,8	61—62	6	4	55,0	65—66

Ди-, олиго- и полипероксидные соединения получены при взаимодействии хлорангидридов α-монозамещенных алифатических дикарбоновых кислот с пербензойной, перкаприловой кислотой и дипероксикислотами [58—60]:



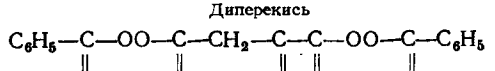
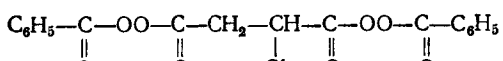
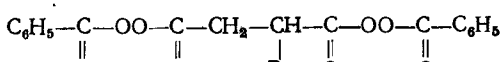
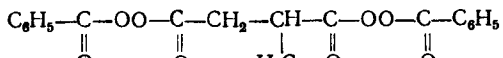
R — C_6H_5 или CH_3—$(CH_2)_6$— $n = 1 \div 6$ X — CH_3, CH_2=, Cl или Br

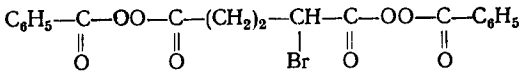


$n = 4 \div 8$ $m = 1 \div 7$ X = CH_3, C_2H_5, Cl или Br $p = 12 \div 21$

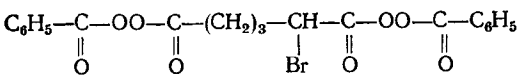
Для реакции используют свежеприготовленные перкислоты. При получении олигоперекисей в качестве водной фазы применяют раствор дипероксикислоты в КОН, в качестве органической фазы — раствор соответствующего дихлорангидрида в диэтиловом эфире. Для структур с числом метиленовых групп $n \leqslant 5$ оптимальными являются соотношение воды и органической фазы 1 : 10 и мольное отношение пероксикислоты и хлорангидрида 1 : 1; реакцию ведут при —5—0 °С в течение 1 ч. При $n = 6$ и выше лучшие результаты получаются при соотношении воды и органической фазы 1 : 5.

Диацильные диперекиси, полученные (с выходом 70—80%) на основе пербензойной кислоты, — кристаллические вещества, а диперекиси на основе перкаприловой кислоты — жидкости [58]:

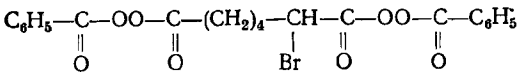
Диперекись	Показатели
	т. пл. 54—55 °С
	т. пл. 73—76 °С
	т. пл. 104—108 °С
	т. пл. 66 °С



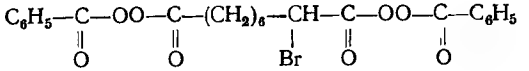
т. пл. 63—64 °С



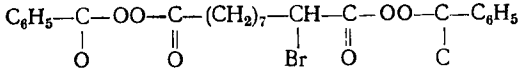
т. пл. 60—62 °С



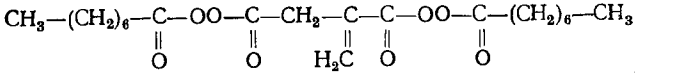
т. пл. 59 °С



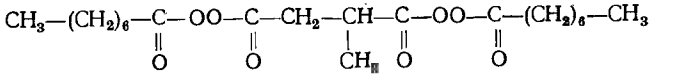
т. пл. 57 °С



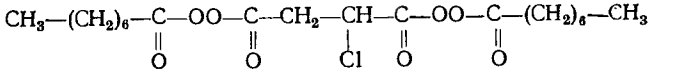
т. пл. 55—56 °С



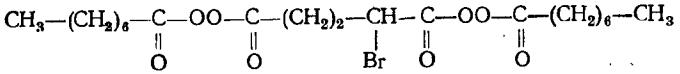
$n_D^{20}=1,4463$, $d_4^{20}=1,040$



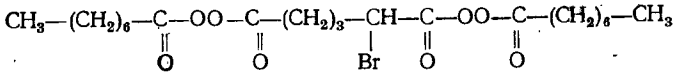
$n_D^{20}=1,4500$, $d_4^{20}=1,033$



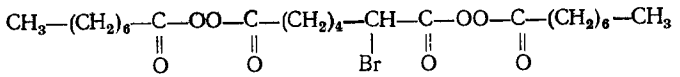
$n_D^{20}=1,4440$, $d_4^{20}=1,065$



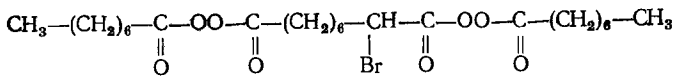
$n_D^{20}=1,4570$, $d_4^{20}=1,150$



$n_D^{20}=1,4620$, $d_4^{20}=1,162$



$n_D^{20}=1,4670$, $d_4^{20}=1,149$

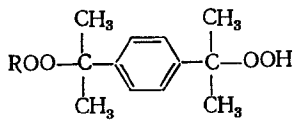


$n_D^{20}=1,4657$, $d_4^{20}=1,120$

Олигомерные ацильные перекиси — белые аморфные порошки без запаха. При хранении в холодильнике в течение месяца при 0—5 °С они теряют до 1% активного кислорода. При трении, ударах и резком нагревании взрываются.

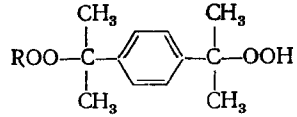
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИ- И ПОЛИПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Термическое разложение гидропероксиперекисей исследовано на примере гидропероксиперекисей такой структуры [61]:



R — $C(CH_3)_3$ или C_6H_5—$C(CH_3)_2$

Таблица 115. **Кинетические параметры разложения гидропероксиперекисей *n*-диизопропилбензола и гидроперекиси кумила**



R	$k_1\cdot10^5$, с$^{-1}$ при 70 °С	при 85 °С	при 100 °С	E_1, кДж/моль	$A\cdot10^{-6}$, с$^{-1}$	$k_2\cdot10^5$, л/(моль·с) при 70 °С	при 80 °С	при 100 °С	E_2, кДж/моль	$A\cdot10^{-5}$, л/(моль·с)
$C(CH_3)_3$	0,4	1,6	5,0	87,5	9,2	0,4	1,2	3,3	75,0	0,9
$C(CH_3)_2(C_6H_5)$	0,5	1,7	5,3	86,6	7,4	0,5	1,6	4,3	75,3	1,6
Гидроперекись кумила	0,6	1,9	5,9	84	3,7	1,1	3,4	9,5	76,2	4,5

Их разложение проводили в среде α-метилстирола при 70, 85 и 100 °С, пропуская аргон (начальная концентрация гидропероксиперекиси 0,2, 0,4 и 1 моль/л), и сравнивали с разложением гидроперекиси кумила. В указанном интервале температур происходит разрыв гидроперекисной группы (связь О—О), но пералкильная группа сохраняется. Закономерности разложения гидропероксиперекисей такие же, как для гидроперекиси кумила, и подчиняются уравнению

$$k_{эф} = k_1 + k_2[ROOH]$$

где k_1 — константа скорости мономолекулярного разложения, а k_2 — константа скорости бимолекулярного разложения. В табл. 115 приведены кинетические параметры разложения гидропероксиперекисей и гидроперекиси кумила. Как видно из этих данных, наблюдаемая энергия активации E_1 мономолекулярного разложения в α-метилстироле намного ниже величины, известной для гидроперекисей (125,4—146,3 кДж/моль). По-видимому, в α-метилстироле происходит взаимодействие гидропероксиперекиси с молекулами растворителя.

Разложение оксигидропероксии дигидропероксиперекисей исследовано для перекисных производных циклогексанона [7, с. 100—106; 62, 63] и его диметилзамещенных. Разложение 1,1′-диокси-1-окси-1′-гидропероксии 1,1′-дигидропероксидициклогексилперекисей в диметилфталате (концентрация 0,2 г-экв/л) не описывается точно кинетическим уравнением целочисленного порядка. В табл. 116 приведены эффективные константы скорости термического разложения (k_1) и константы скорости разложения (k_2), катализированного ионами Co^{2+}. Видно, что константы k_1 возрастают в ряду: диоксиперекиси < оксигидропероксиперекиси < дигидропероксиперекиси. Такое ускорение термического разложения, по-видимому, можно объяснить структурой

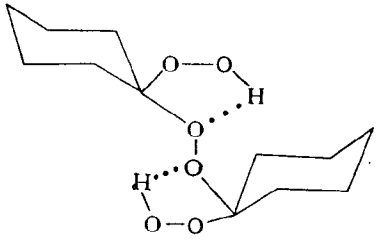
Таблица 116. **Эффективные константы скоростей разложения 1,1′-диокся-1-окси-1′-гидропероксии- и 1,1′-дигидропероксидициклогексилперекисей**

k_1 рассчитана по начальным участкам кинетических кривых первого порядка, k_2 рассчитана по кривым второго порядка

Соединение	k_1, ч$^{-1}$		k_2, л·моль/ч$^{-1}$
	при 120 °С	при 145 °С	
1,1′-Диоксидициклогексилперекись	0,07	0,37	170
1,1′-Диокси-4,4′-диметилдициклогексилперекись	0,08	0,30	160
1,1′-Диокси-3,3′-диметилдициклогексилперекись	0,07	0,31	155
1,1′-Диоксн-2,2′-диметилдициклогексилперекись	0,29	0,56	78
1-Окси-1′-гидропероксидициклогексилперекись	0,21	0,64	38
1-Окси-1′-гидропероксн-4,4′-диметилдициклогексилперекись	0,20	0,60	37
1-Окси-1′-гидропероксн-3,3′-диметилдициклогексилперекись	0,41	0,72	26
1-Окси-1′-гидропероксн-2,2′-диметилдициклогексилперекись	0,49	0,69	106
1,1′-Дигидропероксидициклогексилперекись	1,60	3,00	8
1,1′-Дигидропероксн-4,4′-диметилдициклогексилперекись	1,10	2,40	6
1,1-Дигидропероксн-3,3′-диметилдициклогексилперекись	0,92	2,10	6
1,1′-Дигидропероксн-2,2′-диметилдициклогексилперекись	1,40	2,80	12

ассоциатов, образующихся за счет водородной связи, и их прочностью. Интересно, что при взаимодействии с ионами Co^{2+} константы k_2 меняются в обратной последовательности (за исключением α-замещенных): диоксиперекиси > оксигидроперекиси > > дигидропероксиперекиси.

Более высокую скорость термического разложения дигидропероксиперекисей и их малую активность в реакциях с ионами Co^{2+} можно объяснить участием гидроперекисных групп в образовании довольно прочной внутримолекулярной водородной связи (появляется пятичленный цикл):



На это, в частности, указывают ИК-спектры растворов 1,1′-дигидропероксидициклогексилперекиси в четыреххлористом углероде [62]: в области НО-валентных колебаний наблюдается узкая ин-

Таблица 117. **Влияние непредельного соединения на разложение 1,1′-дигидропероксидицяклогексилперекиси в присутствии α,α′-дифенил-β′-пикрилгидразила (2М раствор мономера в бензоле)**

Температура, °С	$k\cdot10^7$, с$^{-1}$			
	в бензоле	в винилхлориде	в метилметакрилате	в стироле
0	—	—	—	1,89
20	—	—	—	3,18
40	—	—	—	11,20
50	—	—	3,16	—
60	—	1,04	7,95	27,60
70	—	4,17	14,10	—
80	—	12,10	31,60	63,00
90	8,90	=	—	—
100	43,60	106,00	—	21,90

тенсивная полоса 3435 см$^{-1}$, которая не ослабляется при разбавлении раствора, а это характерно для внутримолекулярной водородной связи.

Исследование термического разложения 1,1′-дигидропероксидициклогексилперекиси в бензоле в присутствии α,α′-дифенил-β′-пикрилгидразила и непредельных соединеиий выявило значительное ускорение реакции (табл. 117) [63], как и в случае моногидроперекисей [64]. В отсутствие непредельного соединения разложение в бензоле идет с заметной скоростью только при 90 °С. При 60 °С дигидропероксиперекись в бензоле практически не разлагается, а в присутствии непредельного соединения разложение идет со значительной скоростью. Разложение дигидропероксиперекиси в присутствии стирола идет даже при 0 °С.

Поскольку в присутствии фиксатора радикалов исключается возможность вторичных радикальных реакций, естественно предположить бимолекулярную реакцию между гидроперекисными группами и непредельным соединением (А), как при разложении гидроперекиси *трет*-бутила в стироле [64]:

$$ROOH + A\cdot \longrightarrow RO\cdot + AOH$$

Высокая скорость разложения дигидропероксиперекиси в присутствии стирола, видимо, определяется его склонностью (благодаря эффекту сопряжения π-электронов бензольиого кольца с π-электронами двойной связи) вступать в данную бимолекулярную реакцию.

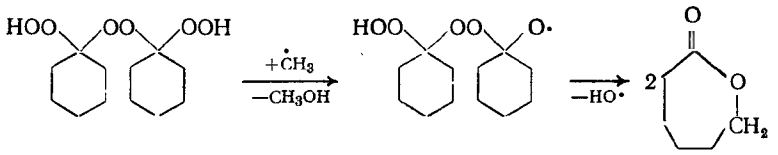
Рассматривая разложение дигидропероксиперекиси в присутствии непредельных соединений, следует также учитывать индуцированное разложение под влиянием образующихся свободных радикалов. В этом отношении интересна работа [65], в которой изучено индуцированное разложение 1,1′-гидропероксидициклогексилперекиси в бензоле под влиянием метильных радикалов.

Смесь этой перекиси (0,1 моль) и перекиси ацетила (0,1 моль) растворяли в 70 мл бензола и выдерживали при 75 °С до полного

разложения перекиси (28 ч). Скорость разложения увеличивалась более чем в 6,3 раза. В качестве основных продуктов выделены и идентифицированы (в моль на 100 моль исходной перекиси):

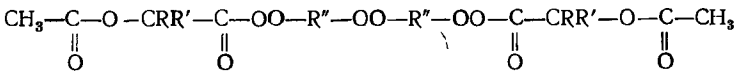
ε-Капролактон	148	Метиловый спирт	66
Двуокись углерода	146	Метан	48
Вода	103	Энантовая кислота	13
Уксусная кислота	24	Кислород	7
Метилацетат	22		

Разложение преимущественно идет по схеме:



На склонность 1,1′-гидропероксидициклогексилперекиси к гомолитическому разложению указывает состав продуктов ее разложения в изопропиловом спирте [66].

Термическое разложение перекисных соединений, содержащих перэфирную и пералкильную группы, первоначально идет преимущественно по лабильной перэфирной группе [67]. Диперэфиры, полученные на основе 1,1′-дигидропероксидициклопентил (гексил) перекисей и имеющие такую структуру

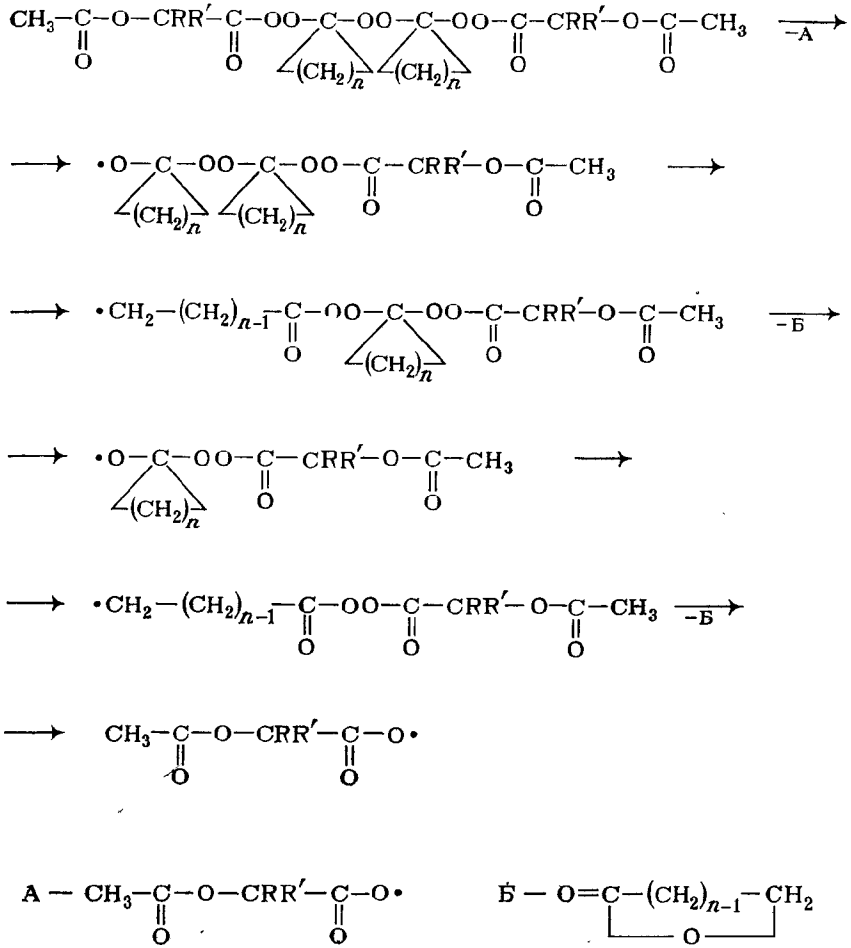


легко разлагаются даже при комнатной температуре. Разложение их в бензоле описывается уравнением первого порядка, причем константы скорости возрастают с заменой атомов водорода в α-положении ацильной группы на метильные радикалы, а также при переходе от шестичленных циклов центральной части молекулы к пятичленным (табл. 118).

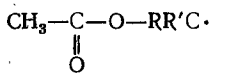
Ниже приведен состав продуктов разложения [67] указанных перекисей в бензоле (0,02 моль перекиси в 50 мл бензола) при 70 °С (в моль на 1 моль перекиси):

Продукты	№ соединения из табл. 118		
	4	5	6
Двуокись углерода	0,93	1,49	1,81
Ацетоксиуксусная кислота	0,97	—	—
α-Ацетоксипропионовая кислота	—	0,58	—
α-Ацетоксиизомасляная кислота	—	—	0,23
Этилиденацетат	0,5	—	—
1,2-Диметилэтилиденацетат	—	0,72	—
1,1,2,2-Тетраметилэтилиденацетат	—	—	0,89
ω-Капролактон	1,92	1,87	2,01

Такой состав позволяет предположить последовательный разрыв перекисных цепочек О—О:



Разрыв одной перэфирной группы приводит к ацилоксирадикалам, которые отрывают атомы водорода, образуя соответствующие кислоты (см. состав продуктов), или декарбоксилируются, давая новые радикалы:



Последние рекомбинируют с образованием ацетатов α-гликолей. ω-Капролактон (его выход почти теоретический) образуется в ре-

Таблица 118. **Кинетические параметры термического разложения перекисей с перэфирной и пералкильной группами**

$CH_3—C(=O)—O—CRR'—C(=O)—OO—R''—OO—R''—OO—C(=O)—CRR'—O—C(=O)—CH_3$

№ соединения	R	R'	R''	$k \cdot 10^{-5}$, с$^{-1}$	$E_{акт}$, кДж/моль
1	H	H		6,39 (при 40 °С), 12,7 (45 °С), 21,2 (50 °С), 38,2 (55 °С)	93,73
2	H	CH_3		6,38 (35 °С), 10,6 (40 °С), 16,2 (45 °С), 24,7 (50 °С)	57,26
3	CH_3	CH_3		10,2 (35 °С), 15,3 (40 °С), 22,1 (45 °С), 33,8 (50 °С)	73,15
4	H	H		6,39 (55 °С), 10,6 (60 °С), 16,0 (65 °С)	97,39
5	H	CH_3		7,06 (40 °С), 11,7 (45 °С), 16,4 (50 °С), 21,9 (55 °С)	56,43
6	CH_3	CH_3		8,7 (40 °С), 16,2 (45 °С), 27,3 (50 °С)	86,10

зультате изомеризации алкоксирадикала, происходящей с разрывом цикла и образованием алкильного радикала, имеющего две перэфирные группы и разлагающиеся с образоваиием 1 моль ω-капролактона. Вновь образующийся алкоксирадикал изомеризуется в алкильный радикал с перацильной группой, который дает еще 1 моль ω-капролактона и генерирует ацилоксирадикал. Рассматривая приведенную схему, можно предположить, что низкая энергия активации разложения (56,4—93,7 кДж/моль) обусловлена внутримолекулярным индуцированным разложением.

В этом отношении интересны результаты термического разложения *трет*-бутилового перэфира *трет*-бутилпероксиуксусной кислоты. Исследование его разложения в кумоле выявило резкое различие в термической стабильности перекисной и перэфирной групп. Разрыв перэфирной группы идет при 50—60 °С [68]. Из сравнения параметров термического разложения алкоксизамещенных *трет*-бутилперацетатов и *трет*-бутилпероксизамещенных (табл. 119) видно, что перацетат с *трет*-бутилпероксизаместителем более стабилен. Возможно, что в отличие от алкоксизамещенных (где

Таблица 119. **Кинетические параметры разложения алкокси- и *трет*-бутилпероксизамещенных *трет*-бутилперацетатов**

$RCH_2—C(=O)—OO—C(CH_3)_3$

R	$k \cdot 10^4$, с$^{-1}$ при 40 °С	при 50 °С	при 55 °С	при 60 °С	$E_{акт}$, кДж/моль	lg A (A в с$^{-1}$)	Литература
CH_3O	2,03	8,24	12,10	20,90	103,9	13,4	[69]
$CH_3—CH_2O$	2,89	7,79	19,40	—	102,6	13,3	[69]
$(CH_3)_3CO$	2,92	—	—	—	—	—	[69]
$(CH_3)_3COO$	—	1,44	2,70	5,10	113	14,3	[68]

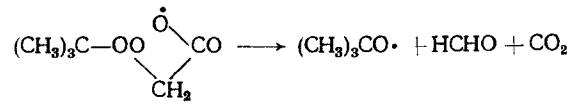
происходит согласованный разрыв О—О- и С—С-связей [69]) происходит разрыв О—О-связи перэфирной группы:

$(CH_3)_3C—OO—CH_2—C(=O)—OO—C(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3C—OO—CH_2—CO\cdot + (CH_3)_3CO\cdot$

Состав продуктов разложения *трет*-бутилового перэфира *трет*-бутилпероксиуксусной кислоты в кумоле при 60 °С таков (в моль на 1 моль перекиси):

трет-Бутиловый спирт	1,29	*трет*-Бутилпероксиуксусиая кислота	0,30
Дикумил	0,73	*трет*-Бутилперекись	0,09
Двуокись углерода	0,65	Ацетон	0,07
Формальдегид	0,60	Метан	0,05

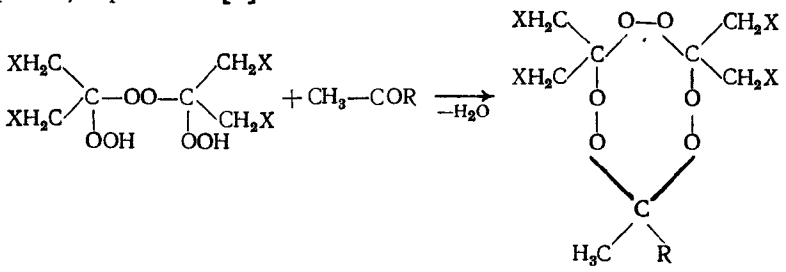
Обнаруженная в продуктах *трет*-бутилпероксиуксусная кислота подтверждает возможность образоваиия оксиацильных радикалов — часть этих радикалов (≈30%) реагирует с кумолом, давая кислоту. Основное же количество оксиацильиых радикалов декарбоксилируется, возможно, в результате внутримолекуляриого индуцированного разложения:



Предложениую схему подтверждает то, что мольное соотношение HCHO и CO_2 в продуктах разложения близко к единице. Индуцированное расщепление пералкильной группы можно объяснить наличием у *трет*-бутилпероксиацетатного радикала коиформеров, в которых атом кислорода, несущий неспаренный электрон, максимально приближен к перекисной группе, как это рассмотрено выше для производных *трет*-бутилпероксиуксусиой кислоты (стр. 226).

вышала 40 °С. Реакционную смесь оставляют на 20 ч при 20 °С. Твердую массу отделяют и растворяют в смеси метилового спирта и бензола (1 : 2). Получено 1,95 г белого мелкокристаллического вещества; выход 37%; т. пл. 161—162,5 °С.

Триперекисные производные 1,2,4,5,7,8-гексоксонана получают реакцией дигидропероксиперекисей с кетонами [3, 18]. Циклические триперекиси были получены из галогенсодержащих ди(гидропероксиперекисей [3]:



X — Cl или Br R — CH_3 или C_2H_5

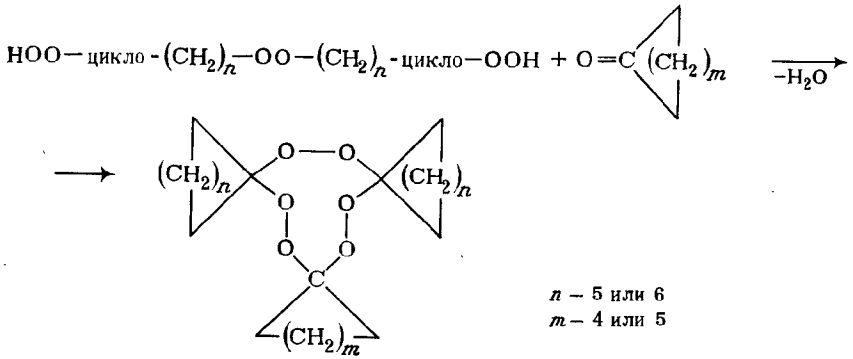
Синтез 9,9-диметил-3,3,6,6-тетра-(хлорметил)-1,2,4,5,7,8-гексоксоиана [3]. Растворяют 100 мл ди(гидропероксиперекиси в 5 мл безводного ацетона и взбалтывают в течение 10 мин с 500 мг фосфорного ангидрида. Раствор при этом окрашивается (от желтого до коричневого). Затем раствор фильтруют и удаляют ацетон в вакууме. Кристаллический остаток перекристаллизовывают из водного этанола. Получено 40 мг продукта (выход 35%; т. пл. 138—140 °С).

Получены и другие производные 1,2,4,5,7,8-гексоксонана:

X	R	Выход, %	Т. пл., °С
Cl	C_2H_5	34	68—70
Br	CH_3	42	159—162

Все эти триперекиси — взрывчатые вещества, обладающие высокой чувствительностью к удару и трению.

Реакцию ди(гидропероксициклоалкил)перекисей с циклопентаноном и циклогексаноном, тоже приводящую к циклическим триперекисям, ведут в присутствии безводного сульфата меди [18]:



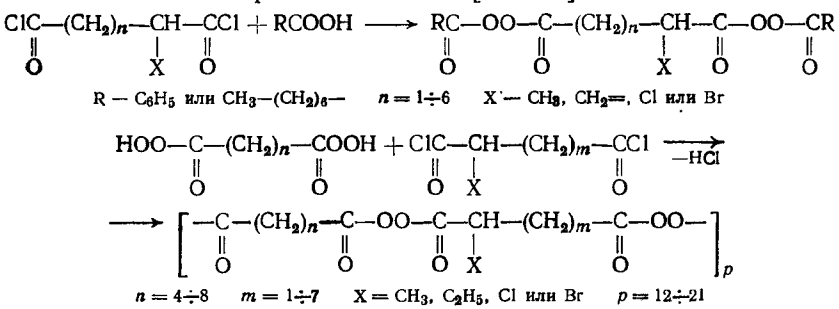
n — 5 или 6
m — 4 или 5

Общая методика получения таких триперекисей. Смешивают 0,01—0,022 моль ди(1-гидропероксициклоалкил)перекиси и 5 мл циклического кетона с 2—3 г

безводного сульфата меди и на 1—2 сут оставляют при комнатной температуре. Затем реакционную смесь выгружают в воду, а осадок перекристаллизовывают. Получены такие триперекиси:

n	*m*	Выход, %	Т. пл., °С	*n*	*m*	Выход, %	Т. пл., °С
5	4	68,3	163—164	5	5	30,3	58—59
5	Ацетон	60,8	61—62	6	4	55,0	65—66

Ди-, олиго- и полипероксидные соединения получены при взаимодействии хлорангидридов α-моноза мещенных алифатических дикарбоновых кислот с пербензойной, перкаприловой кислотой и дипероксикислотами [58—60]:



R — C_6H_5 или CH_3—$(CH_2)_8$— *n* = 1÷6 X — CH_3, CH_2=, Cl или Br

Для реакции используют свежеприготовленные перкислоты. При получении олигоперекисей в качестве водной фазы применяют раствор дипероксикислоты в КОН, в качестве органической фазы — раствор соответствующего дихлорангидрида в диэтиловом эфире. Для структур с числом метиленовых групп $n \leqslant 5$ оптимальными являются соотношение воды и органической фазы 1 : 10 и мольное отношение пероксикислоты и хлорангидрида 1 : 1; реакцию ведут при —5—0 °С в течение 1 ч. При $n = 6$ и выше лучшие результаты получаются при соотношении воды и органической фазы 1 : 5.

Диацильные диперекиси, полученные (с выходом 70—80%) на основе пербензойной кислоты, — кристаллические вещества, а диперекиси на основе перкаприловой кислоты — жидкости [58]:

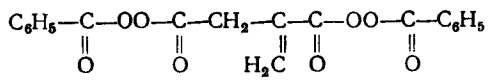
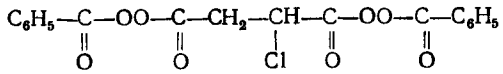
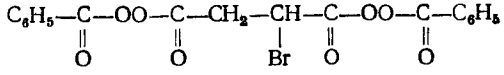
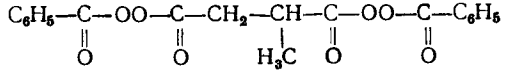
Диперекись	Показатели
	т. пл. 54—55 °С
	т. пл. 73—76 °С
	т. пл. 104—108 °С
	т. пл. 66 °С

Таблица 120. Константы скорости, энергия активации* и энтропия активации термического разложения перацильной (k_1, E_1 и ΔS_1) и перэфирной (k_2, E_2 и ΔS_2) групп перекисных соединений в этилбензоле при начальной концентрации 0,08 моль/л

Перекисное соединение	$k_1 \cdot 10^5$ (и $k_2 \cdot 10^5$), c^{-1} при 80 °C	при 85 °C	при 90 °C	при 95 °C	при 110 °C	при 115 °C	при 120 °C	E_1 (и E_2), кДж/моль	ΔS_1 (и ΔS_2), кДж/(К·моль)
$(CH_3)_2C-OO-C(CH_2)_2-C(=O)-OO-C(=O)-C_6H_5$	—	8,2 (—)	15 (—)	25 (0,5)	— (3,2)	— (5,5)	— (11)	128,0 (150,8)	37 (60,2)
$(CH_3)_2C-OO-C(CH_2)_2-C(=O)-OO-C(=O)-C_7H_{15}$	10 (—)	18 (—)	35 (—)	64 (0,6)	— (3,2)	— (5,5)	— (12)	134,0 (150,8)	50,9 (60,7)
$(CH_3)_2C-OO-C(CH_2)_2-C(=O)-OO-C(=O)-C_9H_{19}$	8,0 (—)	14 (—)	25 (—)	39 (0,6)	— (3,2)	— (5,5)	— (11)	128,0 (150,8)	37,7 (60,7)
$(CH_3)_2C-OO-C(CH_2)_3-C(=O)-OO-C(=O)-C_6H_5$	5,3 (—)	8,4 (—)	16 (—)	30 (0,6)	— (3,8)	— (7,5)	— (14)	130,6 (156,3)	41,4 (76,3)
$(CH_3)_2C-OO-C(CH_2)_3-C(=O)-OO-C(=O)-C_7H_{15}$	7,4 (—)	14 (—)	30 (—)	55 (0,6)	— (3,8)	— (7,7)	— (13)	134,0 (153,2)	56,1 (68,2)
$(CH_3)_2C-OO-C(CH_2)_3-C(=O)-OO-C(=O)-C_9H_{19}$	7,5 (—)	—	32 (—)	52 (—)	— (3,8)	— (7,2)	— (13)	135,5 (157,0)	60,2 (77,8)
$[(CH_3)_3C-C(=O)-OO-C(=O)-(CH_2)_2-C(=O)-O-]_2$	6,7 (—)	9,3 (—)	18 (—)	32 (0,6)	— (3,7)	— (6,0)	— (13)	126,4 (156,0)	31,0 (75,3)
$[(CH_3)_2C-C(=O)-OO-C(=O)-(CH_2)_3-C(=O)-O-]_2$	6,4 (—)	10 (—)	18 (—)	33 (0,6)	— (3,9)	— (7,4)	— (13)	123,5 (151,5)	23,0 (64,4)

* Точность определения ±8,36 кДж/моль.

серной кислоты 0,1—0,3%). Для достижения такой же продолжительности реакции и степени разложения дигидроперекиси при низкой температуре (18—23 °C) концентрацию серной кислоты необходимо поддерживать на уровне ≈0,4%; в этих условиях выход гидрохинона повышается до 95%. При разложении в непрерывном режиме было установлено, что в присутствии 0,28—0,3% серной

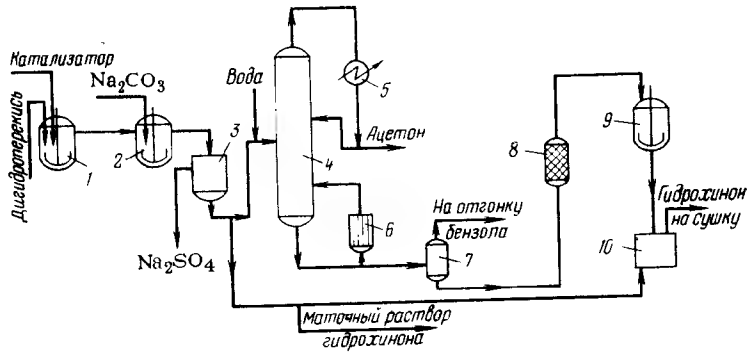


Рис. 32. Технологическая схема производства гидрохинона кислотным разложением дигидроперекиси *п*-диизопропилбензола в бензоло-ацетоновом растворе:

1 — реактор; *2* — нейтрализатор; *3*, *8* — фильтры; *4* — ректификационная колонна; *5* — холодильник; *6* — кипятильник; *7* — сепаратор; *9* — кристаллизатор; *10* — центрифуга.

кислоты степень разложения дигидроперекиси, равная 99,8%, достигается через 20—30 мин; выход гидрохинона 89—90%.

Кислотнокаталитическое разложение дигидроперекисей *п*-диизопропилбензола можно проводить также в ацетоне [74, 75], этилацетате [76], изопропиловом спирте [75]. Кроме серной кислоты используют хлорную [77] и фосфорную кислоту [78].

Гидрохинон выделяют ректификацией [75], экстракцией водой с последующими концентрированием и кристаллизацией [78], кристаллизацией из бензольного раствора [77]. После разложения в бензоло-ацетоновом растворе основное количество ацетона отгоняют, а гидрохинон легко выпадает в осадок. Перекристаллизация гидрохинона из воды и обработка активированным углем позволяют получить продукт 99%-ной чистоты.

Технологическая схема получения гидрохинона состоит в следующем (рис. 32). Раствор дигидроперекиси *п*-диизопропилбензола (схема ее получения приведена на стр. 326) поступает в реактор *1*, куда при этом подают рассчитанное количество катализаторной шихты (раствор серной кислоты в ацетоне). По окончании разложения реакционную массу нейтрализуют раствором карбоната натрия в аппарате *2*, отфильтровывают от сульфата натрия на фильтре *3*, смешивают с рассчитанным количеством воды и направляют в ректификационную колонну *4* для отгонки ацетона. Из куба колонны отбирают раствор побочных продуктов в бензоле и водный раствор гидрохинона; эти слои разделяют в сепараторе *7*. Бензольный слой с побочными продуктами направляют на

Таблица 121. **Кислотнокаталитическое разложение дигидроперекиси *п*-диизопропилбензола в бензоло-ацетоновом растворе**

Содержание в исходном растворе, %				Условия разложения				Степень разложения дигидроперекиси, %	Выход гидрохинона, %
моногидроперекись	оксигидроперекись	дигидроперекись	вода	Массовое соотношение ацетон:бензол	температура, °С	концентрация H_2SO_4, %	время смешения реагентов, мин	общее время разложения, мин		
Периодический процесс										
0,20	1,38	9,05	0,7	1:1	60—61	0,295	27	27	99,5	90,7
0,20	1,38	9,05	0,7	1:1	35—40	0,288	45	75	99,2	91,3
0,09	0,38	11,10	0,7	1:1	60—61	0,094	20	50	99,5	92,9
0,09	0,38	11,10	0,7	1:1	18—23	0,417	18	108	99,4	95,3
0,08	1,06	16,66	0,5	3:1	56—58	0,295	20	27	99,9	91,6
						0,294	35	58	99,6	87,3
Непрерывный процесс										
0,08	1,06	16,66	0,5	**3**:1	56—58	0,281	20	20	99,8	88,7
0,07	1,28	16,**21**	0,5	**3**,6:1	55—58	0,272	20	31	99,8	89,8
0,07	1,28	16,21	1,0	**3**,6:1	56—58	0,477	20	41	99,7	88,6
0,07	1,28	16,21	4,5	**3**,6:1	56—58	1,300	20	36	99,2	88,2

отгонку бензола, а водный раствор гидрохинона очищают активированным углем на фильтре *8* и охлаждают в кристаллизаторе *9*. Выпавшие кристаллы гидрохинона фильтруют на центрифуге *10* и передают на сушку. Маточный раствор смешивают с разложенной массой или концентрируют для выделения второй партии гидрохинона.

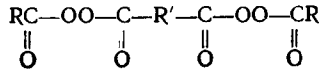
Термическое разложение диалкилпероксиалканов также идет последовательно по перекисным группам [7, с. 489—495]. На это, в частности, указывает анализ полимеров, полученных при разложении в стироле (в переосажденном полимере были обнаружены перекисные группы). В качестве промежуточной перекиси, образующейся при разложении 2,2-ди-*трет*-бутилпероксибутана, предполагается *трет*-бутилперацетат:

Для циклических диперекисей одним из направлений их термического разложения является, по-видимому, последовательный гомолиз перекисных групп с образованием, например в случае дициклогексилидендиперекиси при 130—200 °С, циклогексанона, гексановой и полимерных кислот [79]. Для димерной перекиси бензофенона характерно молекулярное разложение с выделением исходного кетона [80].

Возможно, на термическое разложение циклических диперекисей влияют их склонность к конформационной изомеризации и особенности образующихся при этом переходных состояний [81—83]. Интересно поведение ди-1-(1-метил-2,3-диоксоланон-4) перекиси [84]:

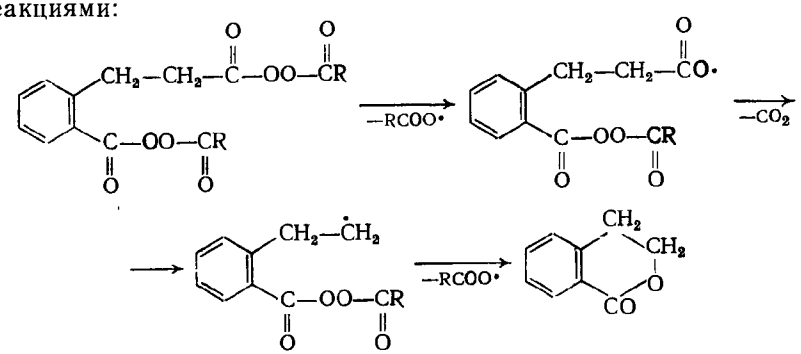
Эта триперекись практически не разлагается в органических растворителях при 80 °С и концентрации 0,02 М. При нагревании в воде происходит частичное раскрытие цикла. Кислоты (H_2SO_4, H_3PO_4) на разложение триперекиси не влияют, но в присутствии щелочи она разлагается быстро. Энергия активации данного процесса равна 81,6 кДж/моль и сравнима с энергией активации гидролиза пербензоата натрия (74,1 кДж/моль). По-видимому, разложение протекает по ионному механизму и начинается с гидролиза одного цикла.

Термическое разложение диацилдиперекисей с одинаковыми перацильными группами



в бензоле и стироле также протекает ступенчато и начинается с гомолиза одной перацильной группы [85]. Константы скорости, вычисленные по уравнению первого порядка, в бензоле выше, чем в стироле (табл. 122). При иодометрическом методе получены более высокие константы скорости разложения, чем при методе ингибиторов в присутствии гальвиноксила (за исключением диперекисей на основе терефталевой кислоты). Эти факторы указывают на индуцированный характер термического разложения.

Как и для рассмотренных ранее ди- и полиперекисных соединений, в данном случае также идет внутримолекулярное индуцированное разложение, на что указывают и выделенные продукты. При разложении бензоил(ацетил)-2-(карбобензоилперокси)гидроциннамоилперекиси выделен дигидронзокумарин (0,27—0,30 моль на 1 моль перекиси). Его образование объясняется следующими реакциями:



Аналогично идет разложение диацилдиперекисей на основе глутаровой и адипиновой кислот. Образование γ-бутиролактона (0,38 моль на 1 моль) при разложении диацетилдиперекиси на основе глутаровой кислоты объясняется схемой:

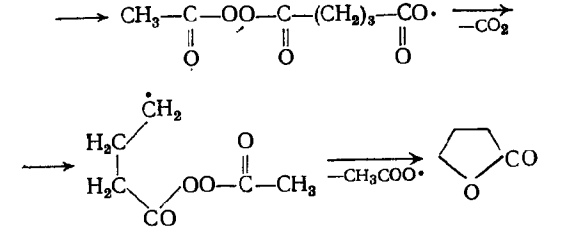
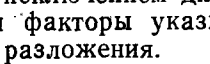


Таблица 122. Термическое разложение диацилдиперекисей на основе дикарбоновых кислот



Концентрация перекиси 0,02 моль $O_{акт}$/л; концентрация гальвиноксила 0,0014 М

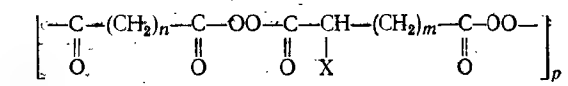
R	R′	$k \cdot 10^5$, с$^{-1}$ при 60 °С				$k \cdot 10^5$, с$^{-1}$ при 80 °С				$E_{акт}$, кДж/моль			
		иодометрия		гальвиноксил		иодометрия		гальвиноксил		иодометрия		гальвиноксил	
		в бензоле	в стироле	в бензоле	в стироле	в бензоле	в стироле	в бензоле	в стироле	в бензоле	в стироле	в бензоле	в стироле
CH_3	1,2-C_6H_4	1,15	0,85	0,52	0,38	15,9	11,9	6,83	5,49	128,6	129,0	126,1	130,7
C_6H_5	Тот же	0,96	0,71	0,44	—	13,6	10,1	6,06	4,95	129,9	129,9	128,2	134,0
4-$CH_3C_6H_4$	»	1,09	0,89	0,48	—	15,4	12,4	6,60	5,32	129,5	128,6	128,2	127,2
CH_3	1,4-C_6H_4	0,39	0,37	0,32	0,27	5,36	5,29	4,64	3,72	128,2	131,0	130,7	128,2
C_6H_5	Тот же*	0,20	0,19	0,18	—	2,65	2,56	2,46	2,10	126,5	127,2	127,7	127,2
CH_3	1,2-$C_6H_4(CH_2)_2$	1,15	1,04	0,50	0,44	15,1	13,9	7,39	6,70	126,1	126,8	132,0	133,2
C_6H_5	Тот же	0,87	0,79	—	0,30	10,9	10,1	4,86	4,20	128,0	124,9	129,0	129,0
4-ClC_6H_4	»	0,80	0,74	0,32	—	10,6	9,60	4,05	3,28	126,8	125,6	124,0	124,0
3-ClC_6H_4	»	0,69	0,61	0,28	—	9,21	8,64	3,43	3,07	126,8	129,9	122,6	121,5
4-$CH_3OC_6H_4$	»	1,28	1,15	0,42	0,41	18,4	14,3	6,14	5,87	131,0	123,5	131,7	131,0

* При R=C_6H_5 концентрация перекиси равна 0,005 моль $O_{акт}$/л.

Доказательством внутримолекулярного разложения является изменение характера процесса при удалении пероксацильных групп — например, в диперекисях на основе терефталевой кислоты индуцированного разложения не наблюдается.

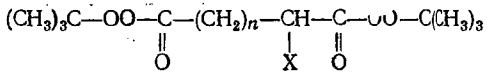
Если в центральную часть молекулы диацилдиперекиси ввести заместитель в α-положение к одной из перацильных групп, перекисные группы станут неравноценны по термической стабильности [58]. Константы скорости и энергия активации термического разложения для разных перацильных групп сильно различаются (табл. 123). Перацильная группа, имеющая заместитель в α-положении, довольно лабильна — энергия активации разложения составляет 83,2—99,6 кДж/моль. В ряду дибензоилпроизводных диперекисей влияние заместителя уменьшается так: $=CH_2 >$ $> CH_3 > Cl > Br$. В ряду дикаприлилпроизводных диперекисей имеется другая последовательность: $CH_3 > =CH_2 >$ $> Cl > Br$.

Термическое разложение диацильных олигомерных перекисей с разными по термической стабильности перекисными группами



в бензоле и хлорбензоле подчиняется уравнению первого порядка и носит ступенчатый характер [59, 60]. Энергия активации разложения перацильных групп, имеющих в α-положении заместители (Cl, Br, $CH_3C_6H_5$), равна 92—104,6 кДж/моль. Для перацильных групп, удаленных от заместителя, энергия активации равна 121,3—134 кДж/моль. Отмечается наличие мономолекулярного индуцированного разложения олигоперекисей в бензоле: в продуктах разложения методом ИК-спектроскопии обнаружены сложные эфиры и кислоты.

Термическое разложение диперэфиров с разными по термической стабильности перекисными группами



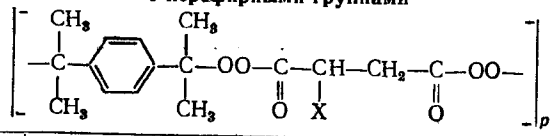
первоначально идет по лабильной О—О-связи, расположенной в α-положении к замещаемой группе (X=CH_2, Cl или Br). Энергия активации разложения, например, для лабильной О—О-связи в ди-*трет*-бутилдиперитаконате равна 101,7 кДж/моль [86]. Термическое разложение перэфирной группы, удаленной от заместителя, идет с энергией активации, равной 152 кДж/моль.

Таблица 123. Константы скорости и энергия активации термического разложения и этилбензоле α-монозамещенных диацилдиперекисей

Индексы «1» и «2» относятся к разным перацильным группам

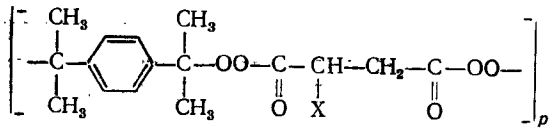
R	n	X	$k \cdot 10^5$, c^{-1} при 60 °C		при 70 °C		при 75 °C		при 85 °C		E, кДж/моль	
			k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	E_1	E_2
C_6H_5	1	$CH_2=$	22,5	0,5	56,3	1,8	86,3	3,6	169,0	10,0	83,3	115,0
C_6H_5	1	Cl	8,9	0,3	21,2	1,1	31,9	2,1	64,6	6,3	83,3	115,0
C_6H_5	1	Br	—	—	8,7	1,0	14,0	1,9	30,9	5,8	88,4	114,5
C_6H_5	1	CH_3	—	—	27,4	1,3	42,6	2,4	96,0	8,7	83,3	116,5
C_6H_5	2	Br	7,9	0,6	22,5	1,9	32,4	3,4	76,8	10,0	92,8	112,2
C_6H_5	3	Br	—	—	34,9	2,5	54,7	4,2	141,0	12,2	91,6	112,2
C_6H_5	4	Br	—	—	44,7	3,4	69,8	6,0	189,3	17,9	91,6	113,1
C_6H_5	6	Br	—	—	48,0	3,9	76,4	7,2	200,0	20,2	87,8	111,0
C_6H_5	7	Br	—	—	48,0	3,9	76,6	7,5	200,0	20,7	87,8	111,0
$CH_3—(CH_2)_6$	1	$CH_2=$	—	—	32,3	2,8	54,7	5,6	128,0	19,2	92,8	127,4
$CH_3—(CH_2)_6$	1	CH_3	—	—	54,8	5,9	95,8	10,6	261,0	38,4	96,2	131,3
$CH_3—(CH_2)_6$	1	Cl	—	—	20,2	2,4	32,3	4,8	85,0	15,8	95,4	126,2
$CH_3—(CH_2)_6$	2	Br	—	—	20,2	3,7	34,7	6,7	93,1	22,9	97,8	126,2
$CH_3—(CH_2)_6$	3	Br	17,4	1,1	50,5	4,1	28,1	7,0	144,0	24,8	96,6	122,5
$CH_3—(CH_2)_6$	4	Br	—	—	64,0	5,2	115,0	10,8	294,0	36,6	99,1	132,4
$CH_3—(CH_2)_6$	6	Br	23,0	1,4	64,6	5,2	117,0	10,8	300,0	37,2	99,5	129,6

Таблица 124. **Константы скорости термического разложения олигоперекисей с перэфирными группами**



X	$k_1 \cdot 10^5$, с$^{-1}$		$k_2 \cdot 10^5$, с$^{-1}$	
	при 85 °С	при 105 °С	при 85 °С	при 105 °С
H	—	—	1,1	7,2
$CH_2=$	16,4	65,0	1,3	7,9
Cl	12,3	46,8	0,6	3,2

Сравнительно недавно описан синтез олигомерных перекисей с перэфирными группами [87]



X — H, $=CH_2$ или Cl

Эти олигоперекиси представляют собой маслянистые жидкости, разложение которых в хлорбензоле в присутствии ингибитора (иод) протекает по уравнению первого порядка. Константы скорости для лабильных (k_1) и стабильных (k_2) перэфирных групп хлорпроизводного при 85 °С значительно различаются (табл. 124).

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИ- И ПОЛИПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Дигидроперекиси *м*- и *п*-диизопропилбензолов — кристаллические вещества, очень чувствительные к удару. Так, дигидроперекись *п*-диизопропилбензола по чувствительности к удару близка к тетрилу (табл. 125) [88]. В присутствии 8—9% воды дигидроперекиси практически не чувствительны к удару. При испытании на чувствительность к трению (без песка) взрыв не происходит даже при максимальном давлении (≈29000 МПа), а в присутствии песка наблюдается разложение при давлении, бо́льшем, чем для тротила. В отличие от обычных взрывчатых веществ, наблюдается беззвучное и беспламенное разложение диперекисей с одновременным их расплавлением. Дигидроперекиси мало чувствительны к огню и обладают низкой бризантностью.

Термическое разложение дигидроперекисей в инертных растворителях идет с заметной скоростью уже при 90 °С (0,3—0,6% в час). Повышение температуры до 120 °С значительно ускоряет процесс, и дигидроперекись разлагается при этой температуре

Таблица 125. **Взрывчатые свойства дигидроперекисей *м*- и *п*-диизопропилбензолов и их натриевых солей в сравнении с тетрилом и тротилом**

Перекисное соединение	Содержание основного вещества, %	Т. пл., °С	Т. всп., °С	Число взрывов в стандартном приборе (груз 98,1 Н, высота 250 мм), %	Чувствительность к трению, МПа	
					с песком	без песка
Дигидроперекись *м*-диизопропилбензола						
сухая	99,8	63,5—64,5	208	28*	158**	>284
3,8% влаги	—	—	215	4* (24 при 500 мм)	129,5**	>284
9,3% влаги	—	—	213	—	129,5**	>284
Дигидроперекись *п*-диизопропилбензола						
сухая	99,6	150,1	202	76—80*	230**	>284
0,36% влаги	—	207,0	207	72*	>284	>284
8% влаги	—	—	190	12 (при 500 мм)	248**	>284
Динатриевая соль дигидроперекиси *м*-диизопропилбензола	54,4	—	До 500 °С разложение без вспышки	—	>284	>284
Тетрил	100	131,5	195	52	636	244,5
Тротил	100	80,8	300	20 (52 при 500 мм)	107,5	208—284

* Частичное разложение со слабым звуком, не распространяющееся на всю навеску.
** Беззвучное и беспламенное разложение, расплавление образца.

почти полностью: *мета*-изомер за 6 ч, *пара*-изомер за 10 ч. В растворе разложение идет уже при комнатной температуре.

Чувствительность сухих дигидроперекисей к удару высока, а стабильность натриевых солей дигидроперекисей и их водных растворов низка, поэтому необходимо применять меры предосторожности на стадии выделения индивидуальных соединений. Аппаратурное оформление окисления, щелочной экстракции, выделения динатриевых солей и кислотного разложения дигидроперекисей должно обеспечивать минимальное время контакта реагентов и минимальные реакционные объемы. Следует избегать остановок процесса, а в случае вынужденной остановки нужно снижать температуру в реакторах и выгружать их содержимое в специальные аварийные емкости.

Технология получения дигидроперекисей диизопропилбензола, по данным фирмы Gudjir Rubber (США) [35], состоит в следующем (рис. 33). Свежий *п*-диизопропилбензол с добавками едкого

натра и непрореагировавший *п*-диизопропилбензол, содержащий моногидроперекись и следы дигидроперекиси, подают на окисление в реактор *1*, снабженный мешалкой. Оксидат, содержащий моно- и дигидроперекиси *п*-диизопропилбензола и непрореагировавший углеводород, передают в кристаллизатор *2*, где он смешивается с бензолом. В ходе разбавления и кристаллизации (при соответствующей температуре) кристаллы дигидроперекиси осаждаются, и их почти полностью отделяют на вакуум-фильтре *3*. Маточный раствор направляют в отпарную колонну *4*, где отгоняют бензол, возвращаемый в кристаллизатор *2*. Из нижней части колонны *4* непрореагировавший *п*-диизопропилбензол, содержащий моногидроперекись и следы дигидроперекиси, возвращают на доокисление в реактор *1*. Сведений об условиях процесса фирма не приводит.

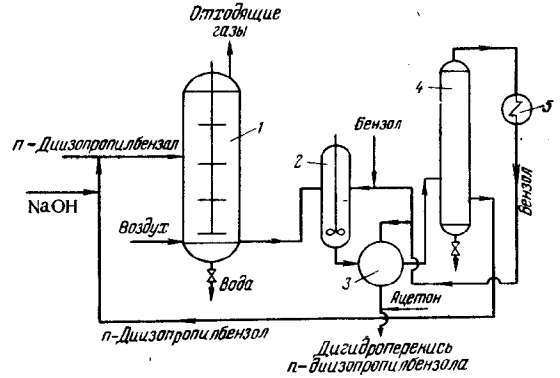


Рис. 33. Технологическая схема получения дигидроперекиси *п*-диизопропилбензола по методу фирмы Gudjir Rubber:
1 — реактор; *2* — кристаллизатор; *3* — вакуум-фильтр; *4* — отпарная колонна; *5* — холодильник.

Окисление *п*-диизопропилбензола рекомендуют проводить чистым кислородом или воздухом при 75—80 °С в присутствии катализатора — натриевой соли моногидроперекиси, образующейся при взаимодействии концентрированного раствора едкого натра с моногидроперекисью. Общая концентрация катионов натрия, вводимых в зону реакции, не превышает 0,001 г-атом/л. При указанном содержании Na^+ скорость превращения *п*-диизопропилбензола в дигидроперекись существенно возрастает и может составлять 52 кг/(м³·ч). Общая глубина превращения *п*-диизопропилбензола равна 30—35%, а выход дигидроперекиси близок к теоретическому.

Дигидроперекиси диизопропилбензола применяют для получения резорцина и гидрохинона (стр. 317).

Ди-2-(*трет*-бутилпероксиизопропил)бензолы — кристаллические вещества, не имеющие запаха, практически не растворимы в воде; на холоду мало растворяются в этиловом, метиловом и изопропиловом спиртах и диизопропиловом эфире. Стабильны при действии концентрированных кислот и щелочей; при комнатной температуре не выделяют иод из растворов иодида калия в уксусной кислоте. Т. пл. *мета*-изомера 51—52 °С, т. пл. *пара*-изомера 77—78 °С.

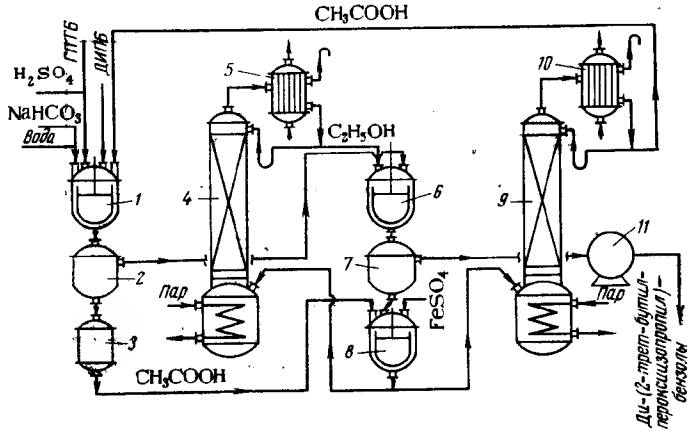


Рис. 34. Технологическая схема получения ди-(2-*трет*-бутилпероксиизопропил)бензолов:
1 — реактор; *2, 7* — вакуум-фильтры; *3* — сборник; *4, 9* — насадочные колонны; *5, 10* — холодильники-конденсаторы; *6* — кристаллизатор; *8* — аппарат для разложения перекиси; *11* — вакуум-сушилка.

Технологическая схема получения ди-(2-*трет*-бутилпероксиизопропил)бензолов приведена на рис. 34. В реактор *1* загружают гидроперекись *трет*-бутила (ГПТБ), ди(2-оксиизопропил)бензол (ДИПБ) и уксусную кислоту (растворитель) и гомогенизируют смесь при 30—40 °С. Затем при 20 °С в реактор вводят катализатор (серная кислота) и перемешивают смесь при 20—40 °С в течение 8 ч. По окончании реакции кислоту нейтрализуют бикарбонатом натрия и разбавляют реакционную массу водой, охлажденной до 5 °С, для выделения технического продукта. Перекись отделяют на вакуум-фильтре *2*, там же отмывают ее от уксусной кислоты водой и направляют на перекристаллизацию этиловым спиртом в аппарат *6*. Растворитель нагревают до полного растворения перекиси (до 55—60 °С), а затем в течение 1 ч при перемешивании снижают температуру до 10 °С.

Выпавшие кристаллы перекиси отфильтровывают на вакуум-фильтре *7* и сушат в вакуум-сушилке *11* при 20—25 °С. Маточный раствор после разрушения перекисных соединений сульфатом железа в аппарате *8* направляют на регенерацию в насадочную колонну *4*.

Водный раствор уксусной кислоты через сборник *3* и аппарат *8* передают на ректификацию в насадочную колонну *9*. Регенерированный растворитель возвращают в цикл, а кубовые остатки сжигают [89].

Ди-(2-*трет*-бутилпероксиизопропил)бензол — хороший вулканизующий агент для этилен-пропиленового, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного, полихлоропрового, силиконового и других каучуков. Резины, получаемые с использованием этой перекиси, практически не имеют запаха и характеризуются хорошими физико-механическими показателями [90].

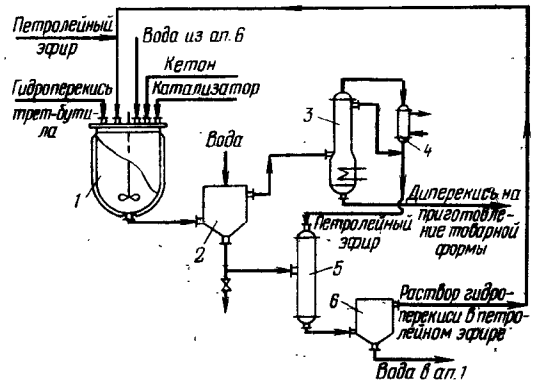
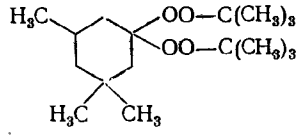


Рис. 35. Технологическая схема получения 1,1-ди-*трет*-бутилперокси-3,3,5-триметилциклогексана:

1 — реактор; *2* — сепаратор; *3* — отгонная колонна; *4* — холодильник; *5* — аппарат для извлечения исходной гидроперекиси; *6* — отстойник.

1,1-Ди-*трет*-бутилперокси-3,3,5-триметилциклогексан (перекись дигидроизофорона, ПДФ)



обладает повышенной по сравнению с другими перекисями эффективностью в процессах вулканизации каучуков. Применяют эту диперекись в смеси с мелом. На рис. 35 дана технологическая схема ее получения из 3,5,5-триметилциклогексанона и гидроперекиси *трет*-бутила, а ниже приведены параметры процесса [62]:

Синтез в реакторе *1*

Температура, °С	20—25
Мольное соотношение гидроперекись : кетон	2,5:1
Концентрация катализатора (H_2SO_4), % (масс.)	2,0±0,2
Продолжительность перемешивания, ч	⩾4

Выделение органического слоя из реакционной массы в сепараторе *2*

Температура, °С	20—25
Продолжительность отстаивания, ч	0,5—1,0

Промывка раствора перекиси водой в сепараторе *2*

Температура, °С	20—25
Продолжительность отстаивания после каждой ступени промывки, ч	0,5
Содержание гидроперекиси *трет*-бутила в промывном растворе (в расчете на чистую ПДФ), % (масс.)	⩽0,5

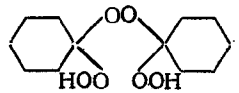
Отгонка растворителя в колонне *3*

Температура, °С	
верха	10—20
куба	⩽50
Остаточное давление куба колонны, гПа	67—108
Продолжительность отгонки	До 1% (масс.) растворителя в кубовой жидкости

Приготовление товарной формы

Температура	Окружающей среды
Порядок смешения компонентов	Перекись к мелу
Продолжительность перемешивания	До получения однородной смеси (≈1 ч)
$O_{акт}$ в продукте, % (масс.)	3,9±0,2

Ди(1-гидропероксициклогексил)перекись



представляет собой белое кристаллическое вещество (т. пл. 82—83 °С), плохо растворимое в воде. Из-за наличия трех перекисных групп, расположенных в α-положении, соединение очень чувствительно к удару и трению. Эта триперекись обладает высокими бризантными свойствами. Для безопасности производства и удобства применения ее выпускают в виде пасты в дибутилфталате. Приведем некоторые свойства триперекиси [57, с. 434]:

Форма продукта	Число взрывов в стандартном приборе (груз 98,1 Н, высота 250 мм), %			Чувствительность к трению, МПа	
				без песка	с 30% песка
Сухой порошок (98% триперекиси)	100	100*	100**	228,0	21,5
Влажный порошок (80% триперекиси)	100	100*	84**	193,0	4,1
Паста в дибутилфталате (50% 98%-ной триперекиси)	0	0	0	156,5	—

* Груз 49 Н. ** Груз 19,6 Н.

В промышленности ди(1-гидропероксициклогексил)перекись получают из циклогексанона и перекиси *трет*-бутила (катализатор — азотная кислота) [62]. Технологическая схема ее получения аналогична приведенной на рис. 24 (стр. 202) для 1,1′-ди(оксициклогексил)перекиси, а основные показатели процесса даны ниже:

Синтез в реакторе *1*

Мольвое соотношение H_2O_2 : кетон	$\geqslant$(2:1)
Начальиая концеитрацня H_2O_2 в водной фазе, % (масс.)	24—30
Концентрация HNO_3 в рекационной массе, % (масс.)	5—7
Температура синтеза, °С	20—30
Продолжительиость синтеза, ч	1—2

Фильтроваиие и промывка продукта (в ап. *2*), смешение с дибутилфталатом (в ап. *3*)

Перепад давления на фильтре, гПа	26,6
pH последних промыиных вод	$\geqslant$5
Ориеитировочное количество воды иа промывку, масс. ч. на 1 масс. ч. кетона	6—10
$O_{акт}$ в сырой промытой перекиси, % (масс.)	$\geqslant$9

Сушка пасты в вакууме

Остаточное давление, гПа	40±5
Температура, °С	30±2
Продолжительность сушки, ч	≈20
$O_{акт}$ н пасте, % (масс.)	11,0±0,2

ЛИТЕРАТУРА

1. *Criegee R., Metz K.,* Chem. Ber., 1956, B. 89, S. 1714—1718.
2. Пат. США 3047406 (1962); РЖхим, 1964, 1Н15П.
3. *Schulz M. e. a.,* Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 2242—2249.
4. Химия и химическая технология. Труды Волгоградского политехиического ин-та. Волгоград. 1968. 489 с.
5. *Kharasch M., Sosnovscky G.,* J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 1322—1326.
6. *Ledaal T.,* Acta chem. Scand., 1967, v. 21, № 6, p. 1656—1657.
7. Успехи химии органических перекисных соединнений и аутоокисления. Под ред. Н. М. Эмаиуэля н др. М., «Химия». 1969. 495 с.
8. *Ольдекоп Ю. А., Мосейчук К. Л.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1969, № 2, с. 67—73.
9. *Cubbon R. C. P., Hewlett C.,* J. Chem. Soc., 1968, C, p. 2983—2987.
10. *Карташова Н. А. и др.,* Ж. орг. хим., 1973, т. 9, с. 1627—1630.
11. *Rieche A.,* Angew. Chem., 1961, B. 73, S. 57—58.
12. *Ольдекоп Ю. А., Бересневич Л. Б.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1976, № 3, с. 78—83.
13. Пат. США 3117166 (1964); РЖхим, 1965, 14Н31.
14. *Ольдекоп Ю. А. и др.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1976, № 6, с. 59—64.
15. *Milas N. A., Mageli O. L.,* J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1471—1473.
16. *Дикий М. А. и др.,* авт. свид. СССР № 430092 (1974); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1974, № 20.
17. *Дикий М. А. и др.,* Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 1902—1907.
18. *Ольдекоп Ю. А., Мосейчук К. Л.,* Ж. орг. хим., 1965, т. 1, с. 1934—1936.
19. *Ольдекоп Ю. А. и др.,* ДАН СССР, 1961, т. 139, № 5, с. 1117—1120.
20. *Ольдекоп Ю. А., Чуркина Л. А.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1974, № 4, с. 70—72.
21. *Бакланов А. В., Шрейберт А. И.* В кн.: Функциональные оргаяические соединения н полимеры. Труды Волгоградского политехнического ин-та. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград, «Волгоградская правда», 1972, с. 31—36.
22. *Трофимов Н. Н. и др.,* Ж. орг. хим., 1970, т. 6, с. 462—465.
23. *Ольдекоп Ю. А., Чуркина Л. А.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1974, № 6, с. 67—69.
24. *Иванчев С. С., Кузнецов В. И.,* Ж. орг. хим., 1976, т. 12, с. 2085—2089.
25. *Иванчев С. С., Кузнецов В. И.,* авт. свид. СССР № 451657 (1974); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товари. знаки, 1974, № 44.
26. *Ольдекоп Ю. А. и др.,* Ж. орг. хим., 1968, т. 4, с. 429—433.
27. *Silbert L. S., Swern D.,* Anal. Chem., 1958, v. 30, p. 385—387.
28. *Horner L., Yürgens E.,* Angew. Chem., 1958, B. 30, S. 266—268.
29. *Иванчев С. С. и др.,* Ж. орг. хим., 1970, т. 6, с. 1585—1588.
30. *Ольдекоп Ю. А. и др.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1969, № 3, с. 94—97.
31. *Былина Г. С., Уварова Л. Р.,* Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 2503—2507.
32. *Milas N. A., Golubovic A.,* J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 5824—5826.
33. *Criegee R., Dietrich H.,* Ann., 1948, B. 560, S. 135—141.
34. Теория и практика жидкофазного окисления. Под ред. Н. М. Эмануэля. М., «Наука». 1974. 330 с.
35. *Цысковский В. К. и др.,* Хим. пром., 1976, № 7, с. 493—496.
36. *Синович И. Д. и др.,* Хим. пром., 1974, № 1, с. 7—10.
37. *Кучер Р. В., Ющенко Т. М.,* Ж. прикл. хим., 1962, т. 35, с. 2068—2073.
38. *Diekey F. H. e. a.,* J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1432—1434.
39. *Swern O.* Organic Peroxydes. New York — London — Sydney — Toronto. 1970. V. 1. 533 p.
40. *Назарова З. Ф. и др.,* Ж. общ. хим., 1964, т. 34, с. 2430—2432.
41. *Ольдекоп Ю. А. и др.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1976, № 2, с. 105—108.
42. *Емелин Ю. Д. и др.,* Ж. орг. хим., 1974, т. 10, с. 2546—2548.
43. *Rieche A.,* Angew. Chem., 1961, B. 73, S. 57—58.
44. *Навроцкий В. А., Пильдус И. Э., Шрейберт А. И.,* Ж. орг. хим., 1973, т. 9, с. 2422—2423.
45. *Назарова З. Ф. и др.,* Ж. орг. хим., 1966, т. 2, с. 1052—1054.
46. *Ольдекоп Ю. А. и др.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1976, № 2, с. 105—108.
47. *Rieche A., Bischaff Ch.,* Chem. Ber., 1961, B. 94, S. 2457—2461.
48. *Rieche A. e. a.,* Chem. Ber., 1965, B. 98, S. 321—322.
49. Пат. СССР 216562 (1968); РЖхим, 1969, 15с806.
50. Англ. пат. 1287323 (1972); Изобр. за рубежом, 1972, № 17.
51. Пат. США 3775465 (1973); Изобр. за рубежом, 1973, № 21.
52. *Вайда М. С.,* канд. дисс., Львов. Политехнический ин-т. 1977.
53. *Paraczkowski A., Spoozs J. W.,* Chem. a. Ind., 1964, p. 659.
54. *Карножицкий В.* Органические перекиси. Пер. с франц. Под ред. Н. А. Несмеянова. М., Издатинлнт. 1961. 154 с.
55. *Szarvasi E.,* Chim. e. Ind., 1957, v. 78, № 5, p. 480—482.
56. *Ольдекоп Ю. А., Мойсейчук К. Л.,* Изв. АН БССР, сер. хим., 1968, № 1, с. 77—83.
57. *Антоновский В. Л.* Органические перекисные инициаторы. М., «Химня». 1972. 446 с.
58. *Присяжнюк А. И., Иванчев С. С.,* Ж. орг. хим., 1969, т. 5, с. 1172—1176.
59. *Иванчев С. С. и др.,* Ж. орг. хнм., 1971, т. 7, с. 1660—1664.
60. *Жеребин Ю. Л., Иванчев С. С.,* Ж. орг. хим., 1974, т. 30, с. 1384—1391.
61. *Дикий М. Л. и др.,* Ж. орг. хим., 1976, т. 12, с. 1237—1240.
62. *Нестеров А. Ф.,* канд. дисс., Саратов. Гос. университет. 1974.
63. *Зверева Ю. А.,* канд. дисс., Горький. Гос. университет. 1969.
64. *Денисов Е. Т., Денисова А. Н.,* ДАН СССР, 1964, т. 157, № 4, с. 907—909.
65. *Кириллов А. И., Чиркина И. Б.,* Ж. орг. хим., 1969, т. 5, с. 1317.
66. *Кириллов А. И.,* Ж. орг. хим., 1967, т. 3, с. 325—330.
67. *Кириллов А. И., Иванова Л. Ф.,* Ж. орг. хим., 1973, т. 9, с. 2241—2245.
68. *Бакланов А. В. и др.* В ки.: Функциональные оргаиические соединения и полимеры. Труды Волгоградского политехнического ин-та. Под ред. А. П. Хардиа. Волгоград. «Волгоградская правда». 1975. с. 16—23.
69. *Rüchardt C.,* Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 593—604.
70. *Бакланов А. В.,* каид. дисс., Волгоград. Политехнический нн-т. 1974.
71. *Разуваев Г. А. и др.,* Ж. общ. хим., 1963, т. 33, с. 3993—3998.

72. *Толпыгина Т. А. и др.*, Высокомол. соед., 1972, т. 14(А), с. 1027—1035.
73. *Кружалов Б. Д., Голованенко В. И.* Совместное получение фенола и ацетона. М., Госхимиздат. 1963. 200 с.
74. Англ. пат. 641250 (1950); С. А., 1951, v. 45, p. 8042.
75. Англ. пат. 754864 (1956); РЖхим, 1959, № 17.
76. *Костюк Н. Г. и др.*, «Кинетика и катализ», 1969, т. 10, с. 69—73.
77. Англ. пат. 1034896 (1964);
78. Пат. США 2748172 (1956); С. А., 1957, v. 51, p. 3664.
79. *Marvel C. S., Nichols V. S.*, J. Org. Chem., 1941, v. 6, p. 296—304.
80. *Copper W.*, J. Chem. Soc., 1951, p. 1340—1343.
81. *Murray R. W. e. a.*, J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 526—529.
82. *Вкпе Н. А. е. а.*, «Tetrahedron», 1971, v. 27, p. 3629—3644.
83. *Самитов Ю. Ю. и др.*, ДАН СССР, 1968, т. 180, с. 1122—1125.
84. *Карташова Н. А. и др.*, Ж. орг. хим., 1973, т. 9, с. 2035—2038.
85. *Бышина Г. С. и др.*, Ж. орг. хим., 1975, т. 11, с. 2237—2242.
86. *Жеверин Ю. Л. и др.*, Ж. орг. хим., 1974, т. 44, с. 1630—1636.
87. *Галибей В. И., Архипова-Каленченко Е. Г.*, Ж. орг. хим., 1977, т. 13, с. 227—228.
88. *Беленький М. С. и др.*, Хим. пром., 1974, № 4, с. 264—267.
89. *Ляшенко О. К. и др.*, Хим. пром., 1974, № 5, с. 341—343.
90. *Осипова Л. В., Кореньков Г. Л.*, Хим. пром. за рубежом, 1967, № 11, с. 3.

Применение органических перекисей в химико-технологических процессах

В процессах галогенирования, сульфогалогенирования и сульфоокисления углеводородов, полимеризации виниловых мономеров, вулканизации каучуков очень велика роль замещенных органических перекисей.

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Известно, что фотохимический метод хлорирования, обладающий рядом достоинств для препаративных целей, получил сравнительно небольшое распространение в промышленном синтезе хлорорганических соединений [1]. Причины этого следующие:

1) трудность создания мощных хлораторов, поскольку сила света убывает пропорционально квадрату расстояния от его источника;

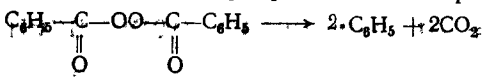
2) потемнение реакционной смеси (загрязнение, осмоление и др.) сводит к нулю фотохимический эффект;

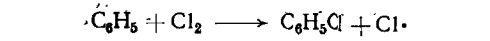
3) система освещения увеличивает огне- и взрывоопасность процесса: источники света должны быть заключены во взрывобезопасную аппаратуру, что уменьшает фотоэффект.

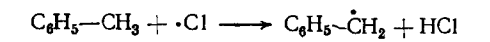
Перечисленные недостатки отсутствуют у хлорирования, инициированного перекисями, и это делает его предпочтительным для промышленных целей. Инициированное перекисями хлорирование углеводородов рассмотрено ниже на примере хлорирования толуола, *п*-ксилола и 1,1-дихлорэтана.

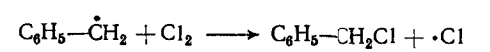
Хлорирование толуола в боковую цепь в присутствии порофора — инициатора, широко применяемого при ≈ 100 °С (концентрация порофора 0,05%), позволяет получить продукт следующего состава: 41—43% толуола, 46—48% хлористого бензила, 9—10% бензальхлорида и 1—2,5% хлорпроизводных, содержащих хлор в ароматическом кольце. Если же в качестве инициатора хлорирования использовать перекись бензоила (0,01—0,1%) и вести процесс при 105—115 °С, выход хлористого бензила достигает 50—

60% [2]. Предполагают, что в инициировании участвуют фенильные радикалы, образующиеся при разложении перекиси бензоила:

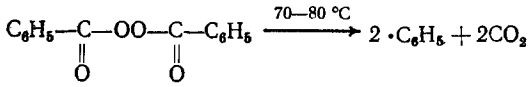


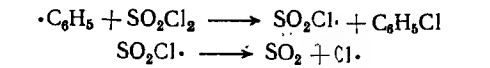


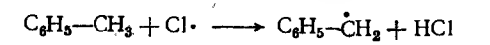




Хлорирующим агентом в присутствии органических перекисей является хлористый сульфурил [3]. При соотношении хлористого сульфурила и толуола, равном 1 : 1, и в присутствии 0,001—0,005 моль перекиси бензоила (или лаурила) при 70—80 °С через 15—30 мин образуется теоретическое количество хлористого бензила:

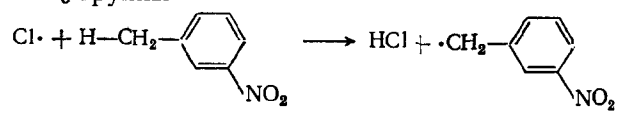




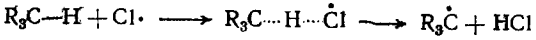


Реакция очень селективна; это объясняется участием радикалов $\dot{S}O_2Cl$ в реакциях продолжения цепи [4].

Введение электроноакцепториого заместителя (нитрогруппа или галоген) в ароматическое кольцо затрудняет отрыв атома водорода от CH_3-группы



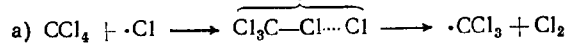
Предполагают, что влияние полярного заместителя при хлорировании проявляется в большей мере, чем при бромировании, поскольку энергетический максимум реакции

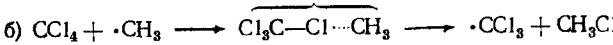


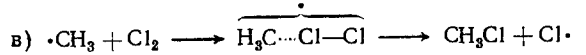
достигается уже при слабо растянутой C—H-связи, тогда как при бромировании он достигается лишь тогда, когда радикал $R_3C\cdot$ почти полностью отделен.

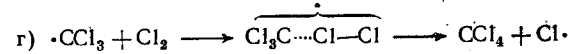
Добавка четыреххлористого углерода, бензотрихлорида или бромтрихлорметана к толуолу существенно влияет на процесс хлорирования в присутствии и порофора и перекисей [5]. Так, при хлорировании толуола в присутствии 0,5% (масс.) порофора при 74 °С содержание хлористого бензила через 2 ч составляет 3,5%, а при добавке 0,2% (об.) CCl_4 при тех же условиях содержание этого продукта возрастает до 9,5% (уменьшение или увеличение добавки четыреххлористого углерода по сравнению с указанной снижает выход хлористого бензила.

Благоприятное влияние четыреххлористого углерода обусловлено его возможностью принимать участие в реакциях роста цепи. С помощью расширенного метода Хюккеля была рассмотрена сравнительная энергетика этих реакций [6]:









Результаты расчета полной электронной энергии исходных веществ, промежуточных комплексов и конечных продуктов приведены в табл. 126.

Как следует из таблицы, промежуточный комплекс при реакции (б) энергетически более стабилен, чем при реакции (а), значит, взаимодействие CCl_4 с метильным радикалом предпочтительнее, чем с атомом хлора. Промежуточный комплекс в уравнении (в) еще более стабилен — энергия разложения значительно больше, чем в случае (г). Анализ показывает возможность участия молекул CCl_4 в передаче цепи по уравнению (б) и трихлорметильных радикалов по уравнению (г). При бо́льшем содержании четыреххлористого углерода возрастает вероятность обрыва цепи в результате димеризации радикалов $\cdot CCl_3$, на что указывает присутствие гексахлорэтана в продуктах реакции.

Хлорирование толуола в два раза ускоряется при введении 1,27% (масс.) бензотрихлорида [5, 7], однако при содержании его

Таблица 126. **Тепловой эффект Q, глубина потенциальной ямы ΔE и энергетический барьер $U=(\Delta E-Q)$ реакций роста цепи с участием CCl_4**

Реакция	Q, эВ	ΔE, эВ	U, эВ	Реакция	Q, эВ	ΔE, эВ	U, эВ
а)	—0,13	0,40	0,53	в)	2,42	3,61	1,19
б)	1,49	2,68	1,19	г)	0,93	1,03	0,10

Таблица 127. **Хлорирование толуола в присутствии α,α′-диоксиалкилперекисей при 50 °С в течение 30 мин**

α,α′-Диоксиперекись	Содержание хлора, %		
	общего	в боковой цепи	в ядре
Этила	4,3	4,1	0,2
β-Хлорэтила	6,0	5,1	0,9
β,β-Дихлорэтила	6,3	5,9	0,4
β,β,β-Трихлорэтила	4,5	2,7	1,8
β,β,β-Трибромэтила	6,9	4,2	2,7
н-Пропила	5,0	4,6	0,4
β,β-Дихлорпропила	4,4	3,6	0,8
н-Бутила	6,7	5,6	1,1
β-Хлоризобутила	5,0	5,0	—
н-Гептила	8,2	4,8	3,4
н-Децила	3,1	1,8	1,3
Бензила	5,4	5,2	0,2
α,α-Азоизобутиронитрила	5,6	4,8	0,8

≈3,1% (масс.) процесс замедляется, что указывает на участие бензотрихлорида в реакциях и роста и обрыва цепи.

Участие алкил- и арилгалогенидов в цепной передаче органического радикала

$$\cdot C_6H_5 + RHal \longrightarrow C_6H_5Hal + R\cdot$$

убедительно доказано методом динамической поляризации ядер (фенильные радикалы получены при термическом разложении перекиси бензоила) [8].

Влияние строения перекисного инициатора на хлорирование толуола изучено на примере α,α′-диоксидиалкилперекисей (табл. 127) [9, с. 616]. Увеличение размера алкильного радикала способствует хлорированию в ядро: *н*-гептил > *н*-бутил- > *н*-пропил- > этил. Аналогично влияет увеличение числа атомов галогена в молекуле инициатора.

По-видимому, наряду с гомолитическим разложением указанных перекисей в условиях хлорированиия идет и гетеролитическое разложение, способствующее замещению в ароматическое ядро. Действительно, при действии хлора на ди(α-окситрихлорэтил)перекись (90 °С, 2 ч) получено (в моль на 1 моль перекиси):

Продукт	В CCl_4	Без растворителя
Хлораль	1,66	1,68
Трихлоруксусная кислота	0,23	0,49
Гексахлорэтан	0,07—0,08	—

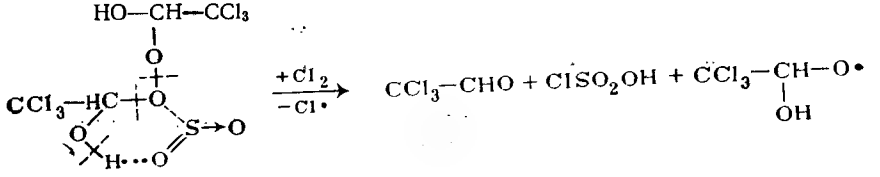
Примечание. Обнаружены также четыреххлористый углерод и вода.

Введение в систему каталитических количеств сернистого ангидрида (табл. 128) полностью меняет картину [10]: высокий выход хлористого бензила наблюдается даже при 30 °С. Естественно

Таблица 128. **Хлорирование толуола в присутствии ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил) перекиси и каталитических количеств сернистого ангидрида**

Температура, °С	SO_2	Состав реакционной массы после хлорирования, %		
		толуол	хлористый бензил	бензальхлорид
30	Есть	38—40	47—50	12—13
	Нет	95—100	0—5	—
50	Есть	27—30	51—54	17—20
	Нет	79—81	10—12	8—10
70	Есть	8—11	65—70	18—20
	Нет	15—18	65—68	17—18

предположить, что сернистый ангидрид влияет на кинетику и механизм разложения диоксиперекиси. Из табл. 129 следует, что при наличии сернистого ангидрида разложение перекиси ускоряется во много раз [11]. Увеличение содержания четыреххлористого углерода в продуктах разложения (0,46 моль CCl_4 на 1 моль перекиси) убедительно доказывает повышение доли гомолитического разложения перекиси под действием смеси SO_2+Cl_2. Участие сернистого ангидрида можно объяснить образованием шестичленного комплекса с молекулой перекиси за счет гидроксильных групп и последующим разложением этого комплекса под действием хлора:



В гл. 7 (стр. 194) рассмотрены основные свойства окситрихлорэтоксильных радикалов. Кроме того, наблюдаются их разложение с генерированием трихлорметильных радикалов и реакции с хлором:

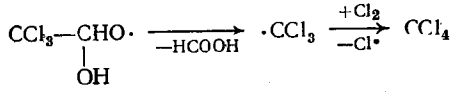


Таблица 129. **Период полураспада (ди-α-окси-β,β,β-трихлорэтил)-перекиси в четыреххлористом углероде**

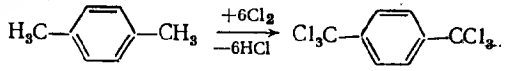
Добавка	Температура, °С	Период полураспада, мин	Добавка	Температура, °С	Период полураспада, мин
Нет	80	150	SO_2	60	60
Cl_2	80	90	$SO_2 + Cl_2$(1:1)	50	10

Таблица 130. **Хлорирование *n*-ксилола в присутствии α-оксиперекисей и порофора**

Количество *n*-ксилола, г	Концентрация инициатора, %	Подано хлора, г	Время реакции, ч	Температура, °С: начальная	Температура, °С: конечная	Получено продукта-сырца, г	Т. пл. продукта-сырца, °С
Инициатор — ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)перекись							
26,5	0,5	108,0	2	35	120	59,6	57—63
30,0	0,1	114,0	3	85	115	57,4	63—66
26,5	0,1	235,0	6	85	120	58,5	55—59
29,8	0,5	101,5	3	85	115	60,3	60—64
Инициатор — ди(α-окси-β-хлоризобутил)перекись							
29,8	0,5	105,8	4	90	115	64,3	54—59
26,5	0,5	135,0	3	90	115	60,0	50—60
Инициатор — порофор							
26,5	0,2	101,4	2	30	115	52,9	58—62

Инициирование хлорирования указанной системой, возможно, протекает (наряду с участием атомарного хлора) так же, как и при хлорировании углеводородов трихлорметансульфохлоридом, т. е. с непосредственным участием трихлорметильного радикала [12].

Хлорирование *n*-ксилола до ω-гексахлор-*n*-ксилола протекает в присутствии оксиперекисей [11]:



Выход ω-гексахлор-*n*-ксилола составляет 70—75% от теоретического.

Таблица 131. **Хлорирование 1,2-дихлорэтана (50 г) при 77—81 °С в присутствии α-оксиперекисей и порофора**

Время реакции, ч	Состав реакционной массы после хлорирования, %: дихлорэтан	трихлорэтан	полихлорэтаны
Инициатор — ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)перекись			
60	43—49	38—47	8—11
120	21—23	55—58	23—25
120	15—18	55—57	22—28
Инициатор — ди(α-окси-β-хлоризобутил)перекись			
60	48—53	35—37	10—14
Инициатор — α-окси-β-хлоризобутил-*трет*-бутилперекись			
60	66—70	23—24	9—14
Инициатор — диацетат ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)перекись			
60	46—47	37—38	14—15
120	7—8	60—63	28—30
Инициатор — порофор			
60	40—44	41—45	14—18
120	4,3—5	33—40	50—51

α-Оксиперекиси в этой реакции обладают более высокой инициирующей активностью, чем порофор (табл. 130), что объясняется большей долей гомолитического разложения при сравнительно высокой температуре хлорирования.

Хлорирование 1,2-дихлорэтана в присутствии органических перекисей проводили с целью получения 1,1,2-трихлорэтана [10—13].

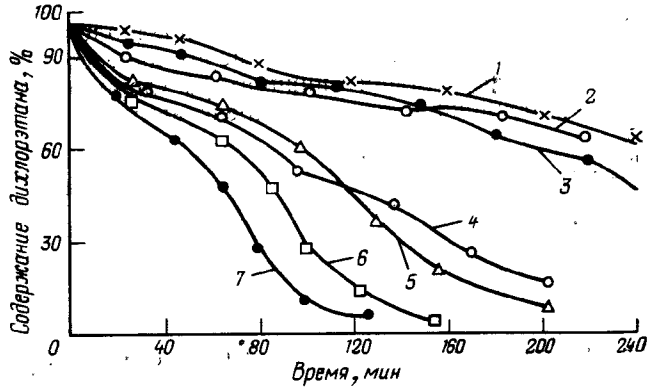


Рис. 38. Хлорирование 1,2-дихлорэтана в присутствии различных перекисных инициаторов: *1* — перекись ацетилбензоила; *2* — диацетат ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)перекиси; *3* — ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)перекись; *4* — 2-бромпропионил; *5* — порофор; *6* — перекись 2-бромбутирила; *7* — перекись 2,2-дихлорпропионила.

Хлорирование при 77—81 °С в присутствии ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)перекиси и порофора идет в течение 1 ч с примерно одинаковым выходом 1,1,2-трихлорэтана; в присутствии ди(α-окси-β-хлоризобутил)перекиси и диацетата ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)перекиси при прочих равных условиях содержание 1,1,2-трихлорэтана меньше (табл. 131).

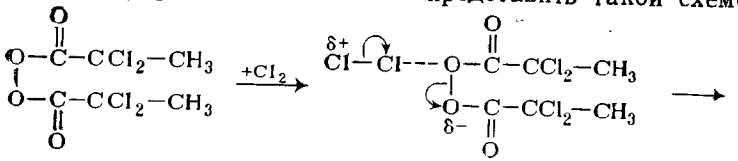
Совершенно по-иному идет хлорирование 1,2-дихлорэтана в присутствии инициирующей системы из ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)перекиси и сернистого ангидрида [10—13]. Из табл. 132 видно, что для этой системы характерна высокая селективность: хлорирование целенаправленно идет до 1,1,2-трихлорэтана. Получен-

Таблица 132. **Хлорирование 1,2-дихлорэтана в присутствии ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)перекиси и сернистого ангидрида (время реакции 1,5 ч)**

Температура, °С	Состав реакционной массы после хлорирования, % (масс.): 1,2-дихлорэтан	1,1,2-трихлорэтан	1,1,2,2-тетрахлорэтан
30	98—100	—	—
50	40—44	50—53	3—7
70	17—20	75—79	4—8

ные результаты можно объяснить, предположив участие в этих процессах радикалов $\cdot CCl_3$ и $\cdot SO_2Cl$.

Исследование влияния перекисей ацилов на хлорирование 1,2-дихлорэтана показало, что введение галогена в α-положение молекулы инициатора значительно повышает его активность (рис. 36) [10, с. 340—347]. Эти результаты согласуются с изложенными ранее даннымн по влиянию галогена в молекуле ацильной перекиси на скорость ее реакции с галогеном и с предположением о протекании этой реакции через полярное переходное состояние. Разложение наиболее эффективного инициатора хлорирования — перекиси 2,2-дихлорпропионила — можно представить такой схемой:



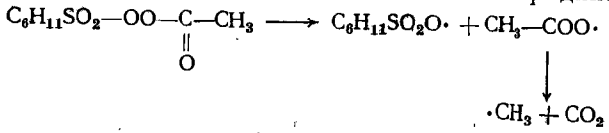
$$\longrightarrow CH_3-CCl_2-COOCl + CH_3-\dot{C}Cl_2 + Cl\cdot + CO_2$$

Хлорирование 1,2-дихлорэтана рекомендуют проводить, приготавливая эту перекись непосредственно в среде хлорируемого вещества [10, с. 340—347].

СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

В промышленном масштабе осуществляют сульфохлорирование углеводородов C_{10}—C_{18}. Получаемые алкансульфохлориды применяют в производстве эмульгаторов, моющих средств, реагентов для очистки фенолсодержащих сточных вод, пластификаторов резинотехнических изделий, присадок к смазочным маслам.

В монографии Азингера [14] обобщены известные до 1956 г. работы по сульфохлорированию углеводородов, инициированному органическими перекисями (ацетилциклогексилсульфонилперекись, диоксиперекись пропаналя и тримерная перекись ацетона). Высокую инициирующую активность ацетилциклогексилсульфонилперекиси объясняли легкостью ее разложения при 30—70 °С с генерированием реакционноспособных метильных радикалов:



К тому времени, однако, не были изучены закономерности инициирования процессов сульфохлорирования перекисями. Исследования в этой области проводятся с 1964 г. в Волгоградском политехническом институте [9, 15—19]. Инициаторами сульфохлорирования служат моно- и диоксиперекиси.

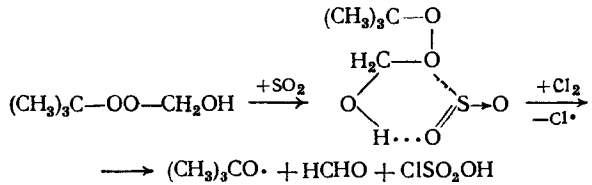
Таблица 133. **Инициирующая активность α-оксиалкил-*трет*-бутилперекисей при сульфохлорировании *н*-додекана по сравнению с хлорметил-*трет*-бутилперекисью и УФ-облучением**

Инициатор	Время реакции, мин	Количество омыляемого хлора*, %	Инициатор	Время реакции, мин	Количество омыляемого хлора*, %
$(CH_3)_3C-OO-CH_2OH$	10	2,8	$(CH_3)_3C-OO-CH_2Cl$	10	1,3
	20	6,7		20	2,9
	30	10,4		30	4,3
$(CH_3)_3C-OO-CHOH-CCl_3$	10	2,4	УФ-лучи (лампа ПРК-2 в 10 см от реактора)	10	3,1
	20	4,3		20	5,3
	30	8,2		30	7,6

* Эта величина отражает накопление алкансульфохлорида в реакционной массе.

Сульфохлорирование *н*-додекана проводили при 30 °С. В реактор с пористым днищем и охлаждающей рубашкой загружали *н*-додекан (0,3 моль) и 0,001% (мольн.) оксиперекиси и подавали смесь сернистого ангидрида и хлора в соотношении 1,1 : 1. Скорость подачи газов ≈0,4 г/мин. Через каждые 10 мин из реактора отбирали пробу, от которой отделяли растворенные газы, и анализировали ее по Фольгарду на содержание сульфохлорида. Во время реакции реактор затемняли, чтобы избежать влияния рассеянного освещения 9, [с. 614—620]. В табл. 133 и 134 представлены полученные результаты.

Как видно из табл. 133, максимальной инициирующей активностью при сульфохлорировании *н*-додекана обладает оксиметил-*трет*-бутилперекись. Замена гидроксильной группы хлором (хлорметил-*трет*-бутилперекись) более, чем вдвое, понижает активность инициатора. Этот результат подтверждает высказанное ранее (стр. 337) предположение об участии гидроксильной группы оксиперекиси в комплексообразовании с молекулами сернистого ангидрида (комплекс затем разлагается под действием молекулярного хлора):



Введение трихлорметильной группы облегчает комплексообразование оксиперекиси с SO_2: во-первых, за счет более сильного ассоциативного взаимодействия между HO-группой оксиперекиси и кислородом из SO_2, а, во-вторых, благодаря понижению эффективной электронной плотности на перекисном кислороде (проявляет-

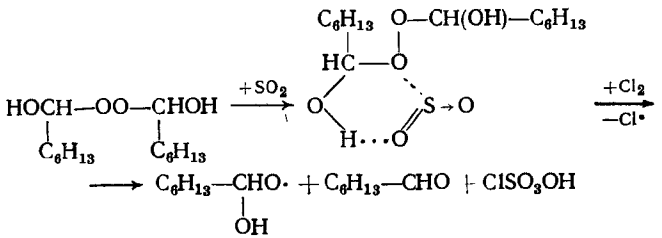
Таблица 134. **Инициирующая активность α,α′-диоксиперекисей при сульфохлорировании *н*-додекана по сравнению с УФ-облучением**

Инициатор	Время реакции, мин	Количество омыляемого хлора, %	Инициатор	Время реакции, мин	Количество омыляемого хлора, %
$HOCH_2—OO—CH_2OH$	10	3,2	HOCH—OO—CHOH $CH_3—CCl_2$ $CCl_2—CH_3$	10	0,5
	20	5,1		20	8,0
	30	7,3		30	11,4
HOCH—OO—CHOH CCl_3 CCl_3	10	1,1	HOCH—OO—CHOH *н*-C_6H_{13} C_6H_{13}-*н*	10	0,5
	20	2,9		20	9,1
	30	5,0		30	12,4
HOCH—OO—CHOH CBr_3 CBr_3	10	0,9	УФ-лучи (лампа ПРК-2 в 20 см от реактора)	10	3,1
	20	5,5		20	5,3
	30	9,1		30	7,6
HOCH—OO—CHOH C_6H_5 C_6H_5	10	0,7			
	20	2,4			
	30	3,4			

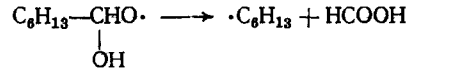
ся —*I*-эффект CCl_3-заместителя) облегчается нуклеофильная атака серой кислорода О—О-группы. Стадией, определяющей скорость инициирования, по-видимому, является разложение комплекса под действием хлора. Бо́льшая стабильность комплекса, содержащего трихлорметильную группу, несколько уменьшает инициирующую активность в случае α-окси-β,β,β-трихлорэтил-*трет*-бутилперекиси. Радикалы, образующиеся при разложении комплекса, инициируют сульфохлорирование углеводорода.

Замеченные закономерности проявляются и при инициировании сульфохлорирования α,α′-диоксиперекисями (табл. 134). Наряду с электроноакцепторными свойствами заместителя, находящегося в α-положении, необходимо учитывать стерические эффекты, связанные с размером заместителя. С введением крупного заместителя, например радикала *н*-C_6H_{13} (см. табл. 134), выход алкансульфохлорида в первые 10 мин уменьшается в 7 раз по сравнению с оксиметилперекисью, однако в последующие 20 и 30 мин сульфохлорирование идет с более высокой скоростью.

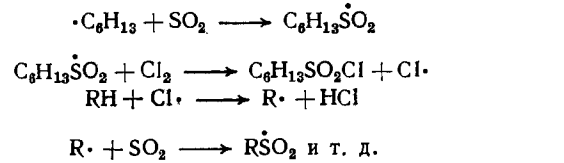
н-Гептильный радикал затрудняет образование шестичленного циклического комплекса, но зато облегчает его разложение:



Образующиеся α-оксиалкоксильные радикалы подвергаются β-разложению:



н-Гептильные радикалы принимают также участие в инициировании процесса:



При действии смеси $SO_2 : Cl_2 = 1 : 1$ на ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)перекись при 60 °С получены такие продукты разложения (на 1 моль перекиси): 0,66 моль хлораля, 1,0 моль трихлоруксусной кислоты, 0,12 моль минеральной кислоты (в расчете на H_2SO_4), 0,80 моль окиси углерода, 0,70 моль хлористого водорода и 0,46 моль четыреххлористого углерода; в незначительных количествах обнаружены водород и кислород. Если исходить из того, что четыреххлористый углерод образуется в результате взаимодействия трихлорметильных радикалов с хлором, можно считать, что ≈50% перекиси разлагается по рассмотренному выше механизму.

Сульфохлорирование низкомолекулярных углеводородов изучено на примере *н*-бутана, 1-хлорбутана и *н*-пентана.

Сульфохлорирование *н*-бутана в присутствии оксиметил-*трет*-бутилперекиси (0,1% масс.) при 20 °С в растворе продуктов реакции, в четыреххлористом углероде и в жидком *н*-бутане селективно идет с образованием моносульфохлоридов (табл. 135) [20]. Содержание дисульфохлоридов при сульфохлорировании, инициированном оксиметил-*трет*-бутилперекисью, в растворе продуктов реакции почти в 6 раз меньше, а в растворе CCl_4 почти в 13 раз меньше по сравнению с процессом, инициированным УФ-облучением.

Известно, что наличие сульфохлоридной группы в молекуле препятствует замещению атомов водорода у соседних углеродных атомов (находящихся в α- и β-положении) галогеном или другой сульфохлоридной группой [21]. Эти факты можно объяснить стерическими препятствиями, которые создает объемистая SO_2Cl-группа при образовании переходного состояния:

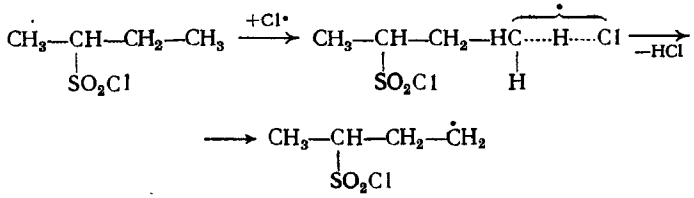


Таблица 135. **Сульфохлорирование *н*-бутана в присутствии оксиметил-*трет*-бутилперекиси (А) по сравнению с УФ-облучением (Б)**

Мольное соотношение $C_4H_{10}:Cl_2:SO_2$	Инициатор	Степень конверсии *н*-бутана, %		Состав реакционной смеси, % (масс.)			
		найдено	вычислено	моносульфохлориды	дисульфохлориды	хлорсульфохлориды	хлорбутаны
Непрерывный процесс в растворе продуктов реакции							
3,3:1,0:1,1	А	16,7	10,3	70,7	3,5	20,0	5,8
2,5:1,0:1,1	А	20,5	10,0	49,8	5,5	33,2	11,5
3,3:1,0:1,1	Б	17,5	10,3	50,7	20,0	22,3	7,0
2,5:1,0:1,1	Б	21,3	10,0	28,9	32,5	27,8	10,8
Непрерывный процесс в четыреххлористом углероде							
2,5:1,0:1,1	А	35,5	10,0	83,7	0,8	10,5	5,0
1,8:1,0:1,1	А	50,0	15,5	74,6	2,2*	15,0	8,2
Периодический процесс в жидком *н*-бутане							
3,3:1,0:1,1	А	27,0	10,0	88,5	Следы	7,5	4,0
2,5:1,0:1,1	А	35,6	10,0	83,3	1,0	10,2	5,5
1,8:1,0:1,1	А	50,0	15,5	78,2	2,0	14,0	5,8
2,5:1,0:1,1	Б	35,0	10,0	59,7	11,5	18,7	10,1

* В аналогичных условиях, но при УФ-облучении содержание дисульфохлоридов в реакционной массе возрастает до ≈27% (масс.).

Если в инициировании участвуют радикалы бо́льшие, чем хлор, по размерам, например $\cdot CCl_3$ (сульфохлорирование в четыреххлористом углероде, инициированное перекисью), они препятствуют образованию переходного состояния и отрыву атома водорода. Кроме того, стерические факторы, по-видимому, проявляются и при реакции образующегося сульфохлоридбутильного радикала с молекулой SO_2 [21], поэтому реакция практически останавливается на образовании моносульфохлоридов.

Сульфохлорирование 1-хлорбутана, инициированное оксиметил-*трет*-бутилперекисью, при 30 °С и соотношении $SO_2:Cl_2=1{,}25:1$ приводит к 1,3- и 1,4-хлорсульфохлоридам в соотношении 2,3 : 1. Реакция идет со значительно большей скоростью, чем при инициировании УФ-лучами [22, с. 300—303].

Сульфохлорирование *н*-пентана в присутствии ≈0,1 (масс.) оксиметил-*трет*-бутилперекиси идет уже при 10 °С и выход моносульфохлорида составляет 85%, а при 20 °С, как и при освещении лампой ПРК-2, выход его почти теоретический [20]. При концентрации перекиси 0,01% (молн.) выделить дисульфохлорид практически не удалось.

Сульфохлорирование высокомолекулярных соединений, например полиэтилена, в присутствии оксиметил-*трет*-бутилперекиси (0,5—1% мольн.) в четыреххлористом углероде (3—5%-ный раствор полиэтилена) при 45 °С идет легко и до высокого содержания серы в продукте (12—15% S) [22, с. 304—311]. Полиакрилонитрил сульфохлорируется с трудом; содержание серы в продукте после 10 ч реакции составляет всего 1,2%.

СУЛЬФООКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

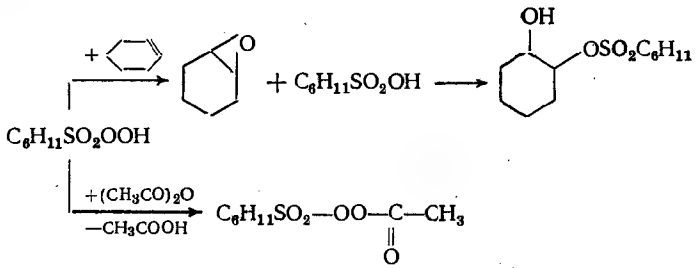
Рассмотрим сначала процессы сульфоокисления углеводородов смесью SO_2+O_2, инициированные УФ-лучами [14, с. 534—568]. При этом в качестве промежуточных соединений образуются персульфокислоты

$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow RSO_2\cdot \xrightarrow{+O_2} RSO_2OO\cdot \underset{-R\cdot}{\overset{+RH}{\longrightarrow}} RSO_2OOH$$

разложение которых приводит к новым свободным радикалам:

$$RSO_2OOH \underset{-HO\cdot}{\longrightarrow} RSO_2O \xrightarrow{+RH} RSO_2OH + R\cdot$$

Персульфокислота, полученная **сульфоокислением циклогексана,** реагирует с циклогексеном (давая эпоксид, взаимодействующий далее с циклогексансульфокислотой) и ацилируется уксусным ангидридом:



Полученная ацетилциклогексилсульфонилперекись — бесцветное вещество (т. пл. 35—36 °С).

При **сульфоокислении *н*-додекана** происходит замещение водорода в метиленовых группах равномерно по всей молекуле. Соотношение скоростей замещения атомов водорода у первичных и вторичных атомов С в реакции сульфоокисления равно ≈1 : 3, т. е. такое же, как при хлорировании, нитровании и сульфохлорировании.

При **сульфоокислении *н*-гептана** замещение идет преимущественно у вторичного углеродного атома [23]. Алкансульфокислоты, образующиеся при сульфоокислении *н*-гептана, обрабатывали диазометаном, а метиловые эфиры гептансульфокислот разделяли методом газовой хроматографии [24]. В продуктах найдено 2% 1-гептансульфокислоты, 41% 2-гептансульфокислоты, 39% 3-гептансульфокислоты и 18% 4-гептансульфокислоты. Из приведенных данных ясно, что соотношение скоростей замещения атомов водорода у первичного и вторичного углеродных атомов равно ≈1 : 30.

Сульфоокисление *н*-бутана, изобутана и тетраметилметана проводили в четыреххлористом углероде при облучении ртутной лампой ПРК-4 [25]. Состав изомеров определяли с помощью S-бензилизотиурониевых солей, имеющих четкую температуру плавления. При сульфоокислении *н*-бутана замещение происходит как в метильных, так и в метиленовых группах. Соотношение скоростей замещения атомов водорода у первичного и вторичного атомов углерода тоже равно $\approx 1:30$. Неожиданные результаты получены при сульфоокислении изобутана: замещаются главным образом атомы водорода у третичного атома С, тогда как при сульфохлорировании замещение атома водорода у третичного атома С почти не идет (хотя объем групп SO_2OH и SO_2Cl примерно одинаков). Соотношение скоростей замещения атомов водорода у первичного и третичного атомов С составляет $\approx 1:200$. Тетраметилметан сульфоокислению подвергается с трудом; образуется моносульфокислота.

Сульфоокисление углеводородов смесью SO_2+O_2, инициированное перекисями и азосоединениями, также дает алкансульфокислоты. В литературе [14, с. 548] рассмотрено **сульфоокисление циклогексана** в присутствии пероксиуксусной и пероксибензойной кислот. В реакционную смесь рекомендуется вводить уксусный ангидрид для последующего ацилирования персульфокислоты. При разложении образующихся алкилсульфонилацетилперекисей генерируются активные радикалы $\cdot CH_3$, способствующие цепной реакции сульфоокисления.

Склонность промежуточно образующихся персульфокислот к термическому разложению изучена в работе [26] при радиационном **сульфоокислении *н*-ундекана и *н*-додекана.** Пробы отбирали после достижения стационарной концентрации (через 2 ч после начала γ-облучения). *н*-Ундеканперсульфокислота — мало стабильное соединение; энергия активации его термического разложения равна 83,6 кДж/моль, а константы скорости разложения таковы:

Температура, °С	20	25	30	35	40
$k\cdot10^4$, $с^{-1}$	1,2	2,3	4,6	6,9	11,3

Состав реакционной массы оказывает существенное влияние на скорость разложения. Так, разложение *н*-додеканперсульфокислоты при 25 °С возрастает с глубиной окисления:

Время, мин	30	45	60	90	150
$C_0\cdot10^2$, моль/л	2,57	4,25	4,67	5,15	5,35
$k\cdot10^4$, $с^{-1}$	1,7	1,7	2,6	2,4	3,4

С ростом длины цепи персульфокислоты разложение тоже ускоряется. При 25 °С константы скорости разложения *н*-ундекан- и *н*-додеканперсульфокислоты, соответствующие их стационарным концентрациям, равны $2{,}3\cdot10^{-4}$ и $3{,}4\cdot10^{-4}$ $с^{-1}$. Скорость разложения снижается вдвое при разбавлении реакционной массы четыреххлористым углеродом в сотношении 1 : 1.

Кинетика **сульфоокисления *н*-декана** смесью SO_2+O_2, инициированного азоизобутиронитрилом, изучена манометрическим методом [27]. Реакцию проводили при 70 °С и соотношении $P_{S_2O}:P_{O_2}=2:15$. Порядок реакции относительно SO_2+O_2 ниже первого, скорость реакции прямо пропорциональна концентрации инициатора, а с ростом концентрации *н*-декана она растет и достигает максимума при содержании углеводорода 2—2,5 моль/моль. С увеличением парциального давления каждого из газов скорость сульфоокисления также растет. Обработка стенок реактора хлоридом натрия или введение в реакционную смесь стеклянного порошка полностью останавливает реакцию, значит, обрыв цепи идет на стенках реактора. Предполагают, что со стенкой взаимодействуют радикалы $R\dot{S}O_2$. Лимитирующей стадией является реакция:

$$R\dot{S}O_2 + O_2 \longrightarrow R\dot{S}O_4$$

На основании полученных данных можно объяснить результаты [25] по получению сульфокислоты $(CH_3)_3CSO_2OH$ **сульфоокислением изобутана** и невозможностью получения сульфохлорида $(CH_3)_3CSO_2Cl$ при сульфохлорировании изобутана, если предположить, что лимитирующая стадия такова:

$$(CH_3)_3C\dot{S}O_2 + Cl_2 \longrightarrow (CH_3)_3CSO_2Cl + Cl\cdot$$

Из-за бо́льших размеров атома хлора (ковалентный радиус 99 мкм) при его атаке возникают бо́льшие стерические препятствия, чем при атаке кислородом (ковалентный радиус 66 мкм).

Сульфоокисление *н*-додекана смесью SO_2+O_2 в присутствии ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)перекиси и уксусного ангидрида протекает в мягких условиях [28].

Процесс ведут так. Перекись (0,5 г, 0,0015 моль) суспендируют в 270 г *н*-додекана и вводят туда 1 г уксусного ангидрида. Реакционную массу нагревают до 35—40 °С и при этой температуре в реактор подают сухие сернистый ангидрид и кислород со скоростью соответственно 20 и 9 л/ч. Индукционный период равен 10 мин. Через 4,5 ч процесс останавливают и получают 100 г темного тяжелого масла, содержащего 79% моносульфокислоты, 11% дисульфокислоты и 5,7% серной кислоты.

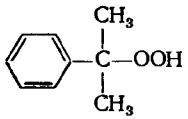
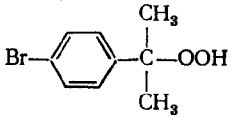
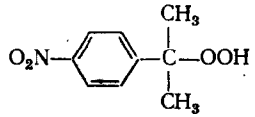
Степень превращения *н*-додекана в сульфокислоты составляет 15% за 2,5 ч и 27% за 4,5 ч. Непрореагировавший *н*-додекан промывают водой и возвращают в цикл.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

В этом разделе на примере полимеризации стирола, метилметакрилата и винилхлорида, инициированной перекисями, рассмотрено влияние функциональной группы в перекисном соединении на его инициирующую активность.

Производные гидроперекиси кумила, содержащие хлор, бром и нитрогруппу, исследованы при блочной полимеризации стирола [29] (табл. 115). Введение брома в *п*-положение

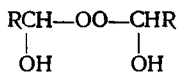
Таблица 136. **Кинетические параметры блочной полимеризации стирола при 80 °С и средняя молекулярная масса полученного полимера**

Инициатор	0,00565 моль/л		0,0282 моль/л		0,0565 моль/л		$k_{п} \cdot 10^4$, моль/(л·с)	$k_{ин} \cdot 10^6$, моль/(л·с)	E, кДж/моль	$E_{ин}$, кДж/моль	f
	$v_{п}$, моль/(л·с)	$\overline{M} \cdot 10^{-3}$	$v_{п}$, моль/(л·с)	$\overline{M} \cdot 10^{-3}$	$v_{п}$, моль/(л·с)	$\overline{M} \cdot 10^{-3}$					
	5,56	408	12,27	—	18,10	95	1,04	3,33	77,7	100,32	0,9
	7,06	294	18,64	104	22,82	59	1,37	6,11	78,2	109,1	0,9
	7,00	255	20,78	78	25,35	46	1,54	6,63	84,0	135,8	0,4

ароматического кольца гидроперекиси повышает ее инициирующую активность; это соответствует бо́льшей скорости термического разложения *п*-бромзамещенного. Эффективность инициирования f, найденная из уравнения $k_{ин}=fk_{терм}$ [30], такая же, как у гидроперекиси кумила. С увеличением концентрации инициатора возрастает скорость полимеризации и уменьшается молекулярная масса полимера.

Введение нитрогруппы в *п*-положение (табл. 136) ускоряет полимеризацию стирола, но меньше, чем в случае *п*-бромзамещенного (хотя *п*-нитрокумилгидроперекись разлагается в α-метилстироле в 4,5 раза быстрее, чем гидроперекись кумила): f уменьшается с 0,9 до 0,4. Двойственная реакционная способность *п*-нитрокумилгидроперекиси — и инициировать, и ингибировать полимеризацию стирола — сказывается также на молекулярной массе полистирола: молекулярная масса полимера, полученного в присутствии *п*-нитрокумилгидроперекиси, наиболее низкая.

Изучена инициирующая активность замещенных перекисей алкилов, содержащих НО—, —СООН и сложноэфирные группы [31, 32, с. 16—23]. Инициирующая активность α,α′-диоксиалкилперекисей



при полимеризации метилметакрилата (табл. 137) определяется характером радикала R. При 50 °С имеем:

$$k_{ин\,(C_2H_5)} < k_{ин\,(C_6H_{13})} < k_{ин\,(CCl_3)} < k_{ин\,(C_6H_5)} < k_{ин\,(CBr_3)} < k_{ин\,(CH_3CCl_2)}$$

Наблюдаемая закономерность может быть объяснена способностью образующихся из перекиси α-оксиалкоксильных радикалов к дальнейшему разложению по β-связи С—С, так как сами α-оксиалкоксильные радикалы мало реакционноспособны (за счет образования водородной связи) и не могут инициировать полимеризацию. Для α-оксиалкоксильных радикалов наличие крупных алкильных групп в большинстве случаев, по-видимому, способствует разрыву β-связи С—С. Этот процесс отчетливее проявляется при более высокой температуре. Например, при 70 °С имеем:

$$k_{ин\,(C_2H_5)} < k_{ин\,(C_3H_7)} < k_{ин\,(C_6H_{13})}$$

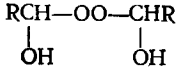
В ряду галогенсодержащих перекисей константы изменяются в такой последовательности:

$$k_{ин\,(CCl_3)} < k_{ин\,(CBr_3)} < k_{ин\,(CH_3CCl_2)}$$

В характере изменения времени спин-решеточной релаксации T_1 мономера проявляются две особенности. Во-первых, уменьшение T_1 прн полимеризации, инициированной перекисями, всегда происходит быстрее, чем прн термической полимеризации [33]. Во-вторых, с повышением температуры полимеризации и при инициировании более активной перекисью время T_1 падает быстрее. По-видимому, основным фактором, обусловливающим это различие, является разное молекулярно-массовое распределение образующихся полимеров.

Малая скорость термической полимеризации метилметакрилата приводит к образованию более длинных макромолекул, чем при инициированной полимеризации. Поэтому в первом случае свер-

Таблица 137. **Кинетические параметры и энергия активации полимеризации метилметакрилата в присутствии α,α′-диоксиалкилперекисей**



Концентрация инициатора 0,028 моль/л

R	$v_п \cdot 10^5$, моль/(л·с)			$k_{ин} \cdot 10^8$, с$^{-1}$			E, кДж/моль
	при 50 °С	при 60 °С	при 70 °С	при 50 °С	при 60 °С	при 70 °С	
C_2H_5	1,27	1,93	3,75	1,07	1,63	4,10	59,36
C_3H_7-*н*	2,45	3,88	5,55	4,00	6,58	9,08	38,12
C_6H_{13}-*н*	1,95	3,88	7,85	2,43	6,36	18,00	76,08
CCl_3	2,57	5,42	10,30	4,38	12,40	30,30	80,67
CBr_3	3,23	6,45	11,60	6,80	18,30	39,40	76,91
$CH_3—CCl_2$	4,14	13,80	46,30	11,40	87,20	63,50	154,4
C_6H_5	2,60	7,80	17,90	4,51	26,00	94,50	130,42

Примечание. Скорость полимеризации пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора:

$$v_п = k_{ин}^{0,5} \frac{k_р}{k_{обр}^{0,5}} [I]^{0,5} [M]$$

нутые полимерные цепи ограничивают движение относительно небольшого количества молекул мономера. Тем самым подвижность мономерных молекул в случае термической полимеризации будет больше, что приводит к большим значениям T_1. Это предположение согласуется со второй особенностью зависимости времени спин-решеточной релаксации от содержания полимера.

Повышение температуры полимеризации и применение более активных перекисей приводят к образованию более коротких полимерных цепей и к увеличению числа макромолекул в единице объема, что ограничивает движение молекул мономера в бо́льшей степени. Средняя молекулярная масса полимеров, полученных в присутствии α,α′-диоксиперекисей *н*-бутила и β,β-дихлорпропила, равна $1{,}3 \cdot 10^6$ и $6{,}6 \cdot 10^5$. Соответственно, во втором случае T_1 уменьшается быстрее.

Сходные закономерности наблюдаются для ацетатов оксиалкил-*трет*-бутилперекисей (табл. 138) [34]: α-замещенные перекиси инициируют полимеризацию метилметакрилата лучше, чем β-замещенные. Диацетат ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)перекиси имеет несколько меньшую инициирующую активность, чем ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтил)перекись.

В случае алкоксиметил-*трет*-бутилперекисей увеличение размеров алкила мало влияет на скорость полимеризации [34] (табл. 139). Однако замещение НО-группы в оксиметил-*трет*-бутилпере-

Таблица 138. **Кинетические параметры и энергии активации полимеризации метилметакрилата в присутствии ацетатов оксиалкилперекисей**

Концентрация инициатора 0,0056 моль/л

Ацетат перекиси	$v_п \cdot 10^5$, моль/(л·с)			$k_{ин} \cdot 10^8$, с$^{-1}$			$E_п$, кДж/моль
	при 50 °С	при 60 °С	при 70 °С	при 50 °С	при 60 °С	при 70 °С	
α-Оксиэтил-*трет*-бутила	2,58	5,29	11,00	2,16	5,80	17,40	111,19
α-Окси-β-хлоризобутил-*трет*-бутила	3,22	6,97	14,20	3,34	10,10	28,80	98,24
α-Окси-β,β,β-трихлорэтил-*трет*-бутила	3,35	7,10	15,50	3,61	10,40	33,60	117,04
Ди(α-окси-β,β,β-трихлорэтила)	1,68	3,87	9,66	0,91	3,10	11,80	114,11
β-Оксиэтил-*трет*-бутила	1,03	2,58	6,45	0,34	1,39	5,98	112,44
β-Оксипропил-*трет*-бутила	1,42	3,09	6,83	0,68	1,98	6,70	96,56

киси на хлор (хлорметил-*трет*-бутилперекись) резко увеличивает инициирующую активность перекиси. Так, при полимеризации метилметакрилата (50 °С, концентрация инициатора 0,0028 моль/л) $k_{ин}$ соответственно равно $0{,}66 \cdot 10^{-8}$ и $7{,}4 \cdot 10^{-8}$ с$^{-1}$. По-видимому, такое изменение активности связано с меньшей термической стабильностью хлорсодержащей перекиси и с участием образующихся радикалов $ClCH_2O\cdot$ в инициировании.

Интересно протекает полимеризация стирола в присутствии непредельных эфиров α-оксиэтил-*трет*-бутилперекисей. Для производных 1-*трет*-бутилпероксиэтана скорость инициирования полимеризации изменяется так (табл. 140)

1-Акрилоил- > 1-Метакрилоил- > 1-Кротоноил-

хотя скорость термического разложения этих соединений изменяется в обратной последовательности [22, с. 294]. Скорость поли-

Таблица 139. **Кинетические параметры и энергии активации полимеризации метилметакрилата в присутствии алкоксиметил-*трет*-бутилперекисей $(CH_3)_3C—OO—CH_2OR$**

Концентрация инициатора 0,0056 моль/л

R	$v_п \cdot 10^5$, моль/(л·с)			$k_{ин} \cdot 10^8$, с$^{-1}$			$E_{ин}$ кДж/моль
	при 50 °С	при 60 °С	при 70 °С	при 50 °С	при 60 °С	при 70 °С	
CH_3	1,29	3,23	7,73	0,53	2,26	8,62	120,38
C_2H_5	1,29	3,10	7,50	0,53	2,06	8,10	115,79
C_3H_7-*изо*	1,16	2,97	8,00	0,43	1,82	9,20	132,09

меризации стирола в интервале концентраций инициатора (12,5÷÷50)10^{-3} моль/л подчиняется «правилу квадратного корня».

Особый интерес представляет исследование характеристической вязкости получаемого полимера. Кривые изменения характеристической вязкости полистирола (рис. 37) иллюстрируют непрерывное увеличение молекулярной массы полимера в ходе полимеризации. По-видимому, наблюдаемые особенности связаны со склонностью акрилата и метакрилата α-оксиэтил-*трет*-бутилпере-

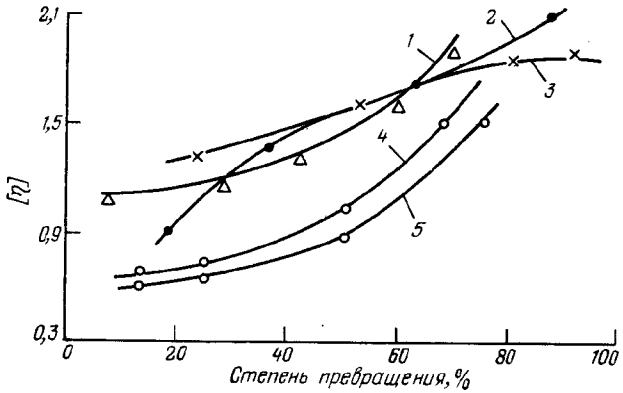


Рис. 37. Зависимость характеристической вязкости полистирола от глубины превращения мономера в присутствии различных перекисей:

1 — $(CH_3)_3C-OO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH_2$;

2 — $(CH_3)_3C-OO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$;

3 — $(CH_3)_3-OO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-CH_3$:

4 — $(CH_3)_3C-OO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH_2$:

5 — $(CH_3)_3C-OO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$.

киси к сополимеризации со стиролом и с участием образующихся сополимеров в инициировании.

Инициирующая активность алкилпероксикарбоновых кислот и их производных изучена при блочной полимеризации метилметакрилата в присутствии *трет*-бутилпероксиуксусной и *трет*-бутилпероксипропионовой кислот, их метиловых эфиров и амидов, а также *трет*-бутилпероксипропионитрила (табл. 141) [32, с. 16—23]. При изменении концентрации инициатора от $2{,}8\cdot10^{-2}$ моль/л скорость полимеризации изменялась в соответствии с «правилом квадратного корня». Инициирующая активность *трет*-бутилпероксиуксусной и *трет*-бутилпероксипропионовой кислот и их производных изменяется не в соответствии с их термической стабильностью: прежде всего обращает на себя внимание низкая инициирующая активность *трет*-бутилпероксикарбоновых

Таблица 140. **Кинетические параметры и средняя степень полимеризации ($\bar{P}$) стирола в присутствии непредельных перекисных эфиров**

$$R\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-OO-C(CH_3)_3$$

Данные О. Н. Романцовой

R	$v_п\cdot10^4$, моль/(л·с)		$k_{ин}\cdot10^5$, $с^{-1}$		$E_{ин}$, кДж/моль	$\bar{P}$	
	при 90 °С	при 100 °С	при 90 °С	при 100 °С		при 90 °С	при 100 °С
$CH_2=CH$	1,92	3,95	7,97	28,80	118,29	2000	1785
$CH_3=C(CH_3)$	1,60	3,12	6,54	20,45	109,09	2160	1560
$CH_3-CH=CH$	1,44	2,89	5,82	16,50	113,69	2905	2350

кислот и их амидов, хотя эти соединения разлагаются быстрее, чем метиловые эфиры и нитрил.

При рассмотрении свойств пероксикислот и их амидов (стр. 227) было доказано сильное ассоциативное взаимодействие этих веществ в растворе за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей. Образующиеся при разложении этих соединений алкоксирадикалы, содержащие карбоксильные и амидные группы, также склонны к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям за счет водородных связей, что снижает их реакционную способность. Отсутствием подобных взаимодействий и удалением электроноакцепторной группы $OCOCH_3$ от реакционного центра в образующемся RO-радикале можно объяснить более высокую инициирующую активность метилового эфира *трет*-бутилпероксипропионовой кислоты.

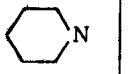
При введении диалкиламиногруппы в молекулу алкилперекиси инициирующая активность перекиси также существенно меняется. Например, полимеризация стирола в массе, ини-

Таблица 141. **Кинетические параметры и энергия активации полимеризации метилметакрилата в присутствии *трет*-бутилпероксикарбоновых кислот и их производных**

$$(CH_3)_3C-OO-(CH_2)_n-X$$

Показатели	X=COOH		X=$OCOCH_3$		X=$CONH_2$		X=CN, *n*-2
	n-1	*n*-2	*n*-1	*n*-2	*n*-1	*n*-2	
$k_{терм}\cdot10^4$ при 140 °С, $с^{-1}$	1,93	0,86	1,26	0,64	3,84	1,15	0,54
$k_{ин}\cdot10^8$, $с^{-1}$							
при 50 °С	1,90	1,20	2,50	8,80	0,90	0,40	2,15
при 60 °С	3,25	2,00	4,80	21,90	3,10	1,40	5,20
при 70 °С	5,95	4,10	10,10	62,50	10,20	5,30	12,80
$E_п$, кДж/моль	26,33	28,84	34,90	45,56	56,43	58,36	40,96

Таблица 142. **Кинетические параметры полимеризации стирола в присутствии аминоперекисей $ACH_2—OO—R$**

№ аминоперекиси	A	R	Температура, °С	$k_{ин}\cdot10^6$, с$^{-1}$	$E_{ин}$, кДж/моль	$E_п$, кДж/моль
1	$N(CH_3)_2$	$C(CH_3)_3$	90 100 110	6,05 15,65 51,16	117,04	94,02
2	$N(CH_3)_2$	$C(CH_3)_2C_2H_5$	90 100 110	9,83 32,52 84,92	116,20	82,50
3	$N(C_3H_5)_2$	$C(CH_3)_3$	90 100 110	3,78 7,95 23,64	115,37	81,51
4	$N(C_6H_7$-*изо*$)_2$	$C(CH_3)_2C_2H_5$	90 100 110	11,01 32,40 83,45	114,70	82,20
5		$C(CH_3)_3$	90 100 110	7,64 17,04 54,30	113,28	80,67

цированная алкиламинометил-*трет*-алкилперекисями, идет так, что формальный порядок полимеризации по инициатору для изопропил- и метиламинометил-*трет*-амилперекиси оказывается непостоянным и зависит от температуры [34]. Константы скорости термического разложения перекисей 1 и 3 (табл. 142) близки и при 110 °С соответственно равны $0{,}55\cdot10^{-4}$ и $0{,}4\cdot10^{-4}$ с$^{-1}$, а $k_{ин}$ различается почти в два раза. Такое же несоответствие наблюдается и для других аминоперекисей, приведенных в табл. 142. По-видимому, часть радикалов, образующихся при разложении аминоперекиси, не взаимодействует с мономером, а участвует в реакциях обрыва цепи. Высокий выход диметилформамида (85%) после проведения полимеризации стирола в присутствии метиламинометил-*трет*-бутил- и метиламинометил-*трет*-амилперекисей убедительно доказывает, что диметиламинометоксильные радикалы не участвуют в реакции зарождения цепи. Инициирование осуществляется с помощью *трет*-алкоксильных радикалов, а также алкильных радикалов, образующихся при β-разложении *трет*-алкоксильных радикалов. Об этом же говорит отсутствие диалкиламиногрупп в полученном полистироле.

При полимеризации стирола в присутствии аминоперекисей передача цепи происходит через молекулы инициатора. В табл. 143 приведены константы передачи цепи c и энергия активации $E_{пер}$ передачи цепи через молекулы азотсодержащих перекисей. Реакция передачи цепи, по-видимому, идет благодаря разложению перекисей под действием макрорадикалов.

Таблица 143. **Кинетические параметры реакции передачи цепи через инициатор при полимеризации стирола в массе в присутствии аминоперекисей**

№ аминоперекиси по табл. 142	Температура, °С	c	$E_{пер}$, кДж/моль	lg A (A в с$^{-1}$)	№ аминоперекиси по табл. 142	Температура, °С	c	$E_{пер}$, кДж/моль	lg A (A в с$^{-1}$)
1	90 100 100	0,19 0,25 0,31	58,94	10,4	4	90 100 110	0,28 0,37 0,46	60,25	10,7
2	90 100 110	0,26 0,38 0,41	57,00	10,2	5	90 100 110	0,21 0,27 0,33	57,68	10,2
3	90 100 110	0,18 0,22 0,28	56,01	9,9					

Инициирующая активность производных перекиси бензоила определяется природой, положением и числом заместителей.

Если в *орто*-положение ароматического кольца ввести атом галогена (за исключением иода), инициирующая активность перекиси возрастет: Br > Cl > F (табл. 144) [35, с. 385].

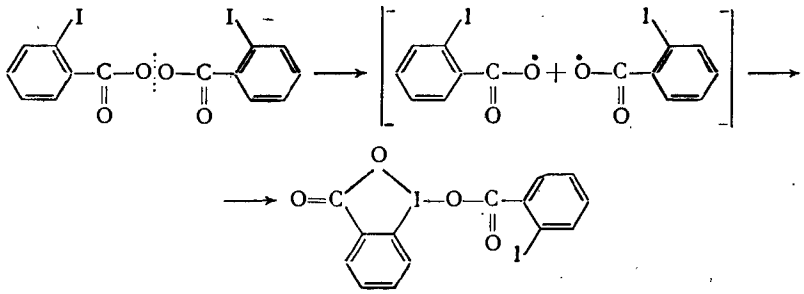
Благодаря —*I*-эффекту более электроноакцепторного фтора снижается электронная плотность на атомах кислорода перекисной группы и повышается термическая стабильность перекиси; это приводит к ее меньшей инициирующей активности по сравнению с хлор- и бромпроизводными. Большую инициирующую активность галогенпроизводных по сравнению с перекисью бензоила, видимо, следует объяснить *F*-эффектом (эффект поля), *M*-эффектом и стерическими факторами, способствующими разложению *о*-галогензамещенных перекиси бензоила. Зависимость инициирующей активности этих производных от природы заместителей подчиняется уравнению Гаммета.

Таблица 144. **Инициирующая активность *о*-галогенбензоилперекисей при полимеризации стирола в массе**

Концентрация инициатора 0,014 моль/л, температура 70 °С

Галоген	$v_п\cdot10^4$, моль/(л·с)	$k_{ин}\cdot10^6$, с$^{-1}$
F	1,52	16,9
Cl	2,58	48,7
Br	4,42	143,0
I	0,026	0,05
Перекись бензоила	1,26	11,6

Необычно низкая инициирующая активность *о*-иодбензоилперекиси, несмотря на высокую скорость ее разложения, объясняется склонностью радикалов, образующихся при разложении, реагировать друг с другом в «клетке» растворителя [36]:

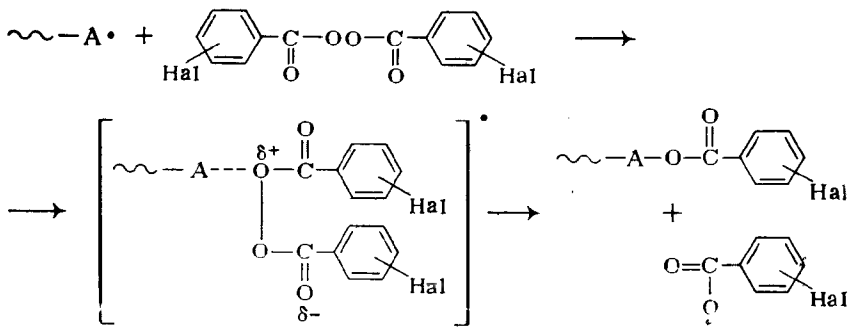


п-Галогенпроизводные перекиси бензоила (за исключением *п*-иодпроизводного, обладающего высокой инициирующей активностью) мало отличаются от незамещенной перекиси бензоила.

Для галогенбензоилперекисей константа передачи цепи через молекулу инициатора выше, чем для перекиси бензоила и других ароматических перекисей, имеющих электронодонорные заместители [37, с. 209]:

Перекись	°С	
Бензоила	60	0,53
Толуила	50	0,17
»	70	0,19
о-Бромбензоила	50	1,00

По-видимому, реакция передачи цепи протекает через полярное переходное состояние, образованию которого способствуют электроноакцепторные заместители:



Высказанное предположение подтверждается наблюдаемым экспериментально увеличением константы скорости реакции свободных высокомолекулярных радикалов с перекисью при введении галогена в молекулу перекиси бензоила (табл. 145) [38, с. 173]. Быст-

Таблица 145. **Константы скорости реакции высокомолекулярных радикалов с перекисью бензоила и ее галогенпроизводными**

Перекись	Температура, °С	k, л/(моль·с)		
		радикал полистирола	радикал полиметилметакрилата	радикал поливинилацетата
Бензоила	70	5,7	14	210
о-Метилбензоила	70	13	—	—
о-Хлорбензоила	70	145	570*	400*
о-Бромбензоила	70	165	—	8200*
м-Бромбензоила	70	35	—	1400*

* При 60 °С.

рым затуханием —*I*-эффекта заместителя по цепочке углеродных атомов и ослаблением влияния галогена на реакционный центр объясняется снижение скорости для *мета*-изомера.

Введение нитрогруппы в молекулу перекиси бензоила также приводит к высоким константам передачи цепи при полимеризации стирола (3,4—4,1) [39], что согласуется с высокой константой скорости взаимодействия радикалов полистирола с 4-нитробензоилперекисью [она равна 2000 л/(моль·с)] [38, с. 173]. Нитрогруппа — электроноакцепторный заместитель, и она, как уже говорилось, способствует образованию полярного переходного состояния и более чем в 10 раз (по сравнению с галогенами) ускоряет реакцию передачи цепи.

Доказательством образования промежуточной полярной структуры является также влияние полярности реакционной среды: увеличение полярности среды способствует реакции. Например, дипольные моменты стирола, метилметакрилата и винилацетата соответственно равны 0,56, 1,95 и 1,75 Д [40], а константы скорости реакции 2-хлорбензоилперекиси с полимерными радикалами в этих средах равны 145, 570 и 400 л/(моль·с).

Полярные свойства мономера (выраженные через e-фактор) [30, с. 253] определяют его возможность полимеризоваться в присутствии нитросодержащих перекисей (табл. 146). Константы скорости ингибирования ($k_{инг}$) полимеризации метилметакрилата и бутилакрилата, характеризующиеся положительным значением e-фактора, невелики. Винилацетат, для которого параметры Алфрея и Прайса (Q и e) соответственно равны 0,026 и —0,22, а фактор реакционности R ($R=Qe'$, где $e'=1{,}8+e$ [41]) незначителен (0,04), не полимеризуется в присутствии нитроперекисей. Не идет также полимеризация стирола (e=—0,80) в присутствии 3,5-динитробензоилперекиси.

Ингибирование полимеризации за счет нитрогрупп перекисн наблюдается и в случае алифатических нитроацилперекисей. Так, при нагревании 4,4,4-трииитробутирилперекиси

Таблица 146. **Сравнение инициирующей активности нитробензоилперекисей (НПБ) и перекиси бензоила (ПБ) при полимеризации виниловых мономеров**

Мономер	Q	e	R	Температура, °С	Изомер НПВ	$k_{ниг} \cdot 10^2$ л/(моль·с)	$\frac{f_{НПБ}}{f_{ПБ}}$	$\frac{\overline{M}_{НПБ}}{\overline{M}_{ПВ}}$
Стирол	1,00	—0,80	1,00	80	*орто-*	22,	0,08	0,10
					мета-	11,4	0,30	0,07
					пара-	12,4	0,26	0,07
					3,5	Полимеризация не идет		
Бутилакрилат	0,50	1,06	1,43	55	*орто-*	0,25	0,18	0,14
					мета-	1,11	0,56	0,33
					пара-	0,90	0,46	0,24
					3,5	3,66	0,34	0,15
Метилметакрилат	0,74	0,40	1,63	55	*орто-*	0,00	—	0,24
					мета-	0,69	—	0,87
					пара-	0,54	—	0,48
					3,5	0,54	—	0,80
Винилацетат	0,026	—0,22	0,04	60—90	Любой	Полимеризация не идет		

(концентрация $\approx 5\%$) с метилметакрилатом до 70 °С полимеризация не идет [15, с. 94], но в системе происходит образование свободных радикалов. Спектр ЭПР этих радикалов, снятый при комнатной температуре, представляет собой триплет с соотношением

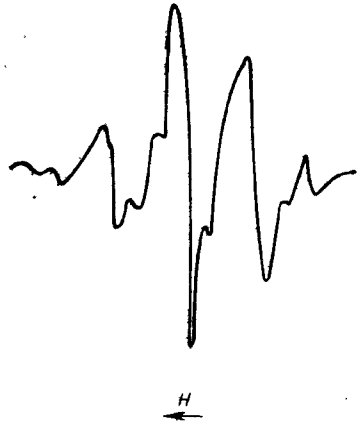


Рис. 38. Спектр ЭПР свободных радикалов в системе метилметакрилат+4,4,4-тринитробутирилперекись (после 35 ч термостатирования).

интенсивностей 1 : 3,3 : 2,4, величинами расщепления $\Delta H_1 = 17{,}9$ Э и $\Delta H_2 = 16{,}8$ Э, с ширинами компонент в 2 Э (рис. 38). Максимальная концентрация парамагнитных центров достигает $2(10^{15} \div 10^{16})$ моль/л.

Свободные радикалы возникают также в системах метилметакрилат+тетранитрометан и метилметакрилат+нитроалкан+перекись бензоила [42]. В первом случае компоненты сверхтонкой структуры симметричны, имеют расщепление ± 17 Э и ширину 3,4 Э, что довольно близко к параметрам таких компонентов в системе 4,4,4-тринитробутирилперекись+метилметакрилат. Симметричность триплета нарушается при добавлении перекиси бензоила в смесь метилметакрилат+тетранитрометан, а также при полимеризации в присутствии 1,1-динитроэтана, нитроэтана и перекиси бензоила (рис. 39). Спектр ЭПР соответствует такому радикалу:

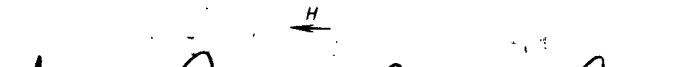
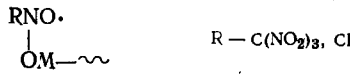
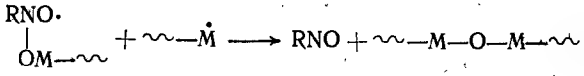


Рис 39. Спектры ЭПР свободных радикалов в системе метилметакрилата с тетранитрометаном (*а*), с тетранитрометаном и перекисью бензоила (*б*), с нитроэтаном и перекисью бензоила (*в*) и с 1,1-динитроэтаном и перекисью бензоила (*г*).

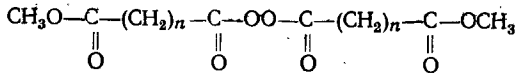


В результате взаимодействия высокомолекулярных радикалов с кислородом нитрогруппы происходит обрыв цепи. Образующиеся радикалы могут далее взаимодействовать с макромолекулами:



Высокая концентрация свободных нитросодержащих радикалов в системе нитроперекись+метилметакрилат способствует уменьшению времени спин-решеточной релаксации [43].

Изучена также инициирующая активность карбометоксизамещенных ацилперекисей

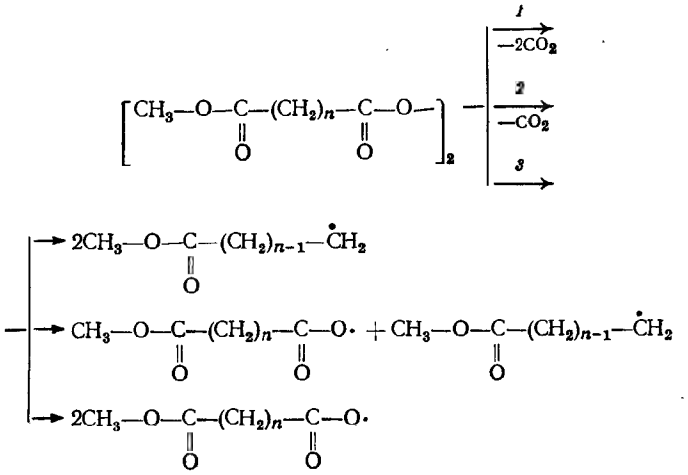


$n = 3, 4, 6$ или 8

при полимеризации метилметакрилата [43]. Ниже для примера приведены константы скорости инициирования полимеризации ($k_{ин}$) при 70 °С и константы термического разложения ($k_{терм}$) перекисей в бензоле при той же температуре:

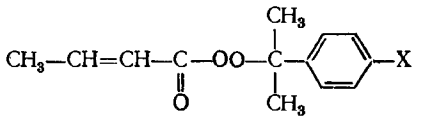
n	3	4	6	8
$k_{терм} \cdot 10^5$, $с^{-1}$	3,10	4,90	7,20	7,40
$k_{ин} \cdot 10^5$, $с^{-1}$	0,37	0,20	0,14	0,05

Видно, что в данном ряду перекисей наблюдается обратная зависимость $k_{терм}$ и $k_{ин}$ от числа углеродных атомов. Здесь, следовательно, определяющую роль играет не скорость термического разложения перекиси, а активность образующихся при этом свободных радикалов. Разложение может идти разными путями:



На основании состава и соотношения полученных продуктов был сделан вывод о разложении перекисей с $n=3$ и 4 по пути *1*, а для более высокомолекулярных ($n=6$ и 8) — по пути *2*. Большая инициирующая активность перекисей с $n=3$ и 4 объясняется бóльшей реакционной способностью алкильных радикалов, образующихся из этих перекисей.

Перэфиры, содержащие галоген (хлор, бром) или остатки непредельных углеводородов, являются эффективными инициаторами полимеризации виниловых мономеров. В табл. 147 приведены кинетические параметры полимеризации стирола в присутствии перэфиров такой структуры

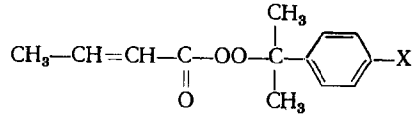


X = H, Cl, Br или NO_2

в сравнении с насыщенным аналогом (НА) [29].

Из приведенных данных видно, что выбранный ряд непредельных перэфиров близок к насыщенному аналогу (НА), а введение галогена в аралкильную часть молекулы перэфира повышает инициирующую активность перекиси (энергия активации инициирования галогенсодержащими перэфирами значительно ниже). При этом молекулярная масса полученного полистирола уменьшается. Введение нитрогруппы в молекулу перэфира, как и в случае ацильных перекисей, уменьшает константу скорости инициирования полимеризации и повышает энергию активации. В данном случае также проявляется двойственная реакционная способность нитросодержащего перэфира.

Таблица 147. **Кинетические параметры полимеризации стирола при 80 °С и средняя молекулярная масса полимера, полученного в присутствии разных концентраций перэфира такой структуры [29]**



X	0,00565 моль/л		0,0565 моль/л		$k_{ин}\cdot10^3$, с 1	$E_{ин}$, кДж/моль	f
	$v_п$, моль/(л·с)	$\overline{M}\cdot10^{-3}$	$v_п$, моль/(л·с)	$M\cdot10^{-3}$			
H	7,99	559	20,52	160	5,32	126,8	0,3
Cl	8,20	111	27,00	45	7,24	72,4	—
Br	8,02	161	28,84	72	7,14	85,4	—
NO_2	4,57	385	13,86	125	2,00	157,0	—
НА	6,77	623	21,85	186	4,56	136,2	0,5

Интересной особенностью обладают непредельные перэфиры с активированной двойной связью, например *трет*-бутилперакрилат и *трет*-бутилперметакрилат. Такие соединения при полимеризации могут вести себя и как инициаторы и как сомономеры. Инициирующая активность непредельных перэфиров при полимеризации стирола меняется в ряду: *трет*-бутилперакрилат > *трет*-бутилперметакрилат > *трет*-бутилперкротонат (табл. 148). Наибольшая инициирующая активность *трет*-бутилперакрилата объясняется его склонностью сополимеризоваться с мономером: образующиеся сополимеры разлагаются на радикалы значительно быстрее, чем мономерные перэфиры [44].

Сополимеризацию непредельных перэфиров со стиролом и метилметакрилатом проводили при разном соотношении реагентов [45], причем скорость сополимеризации *трет*-бутилперакрилата со стиролом не зависела от количества перэфира при содержании его в смеси 1—10%. Молекулярная масса сополимеров снижалась с увеличением содержания перэфира, что можно объяснить его участием в реакциях обрыва цепи. Сополимеризация *трет*-бутилперакрилата и метилметакрилата проходит со значительно бóльшей скоростью, чем со стиролом, и приводит к сополимерам с высокой молекулярной массой.

Перекиси используют и для привитой сополимеризации. Полученный таким путем полистирол обладает более высокими теплостойкостью, ударной вязкостью и прочностью при статическом изгибе, чем промышленный суспензионный полистирол ПС-С [44].

Таблица 148. **Кинетические параметры полимеризации стирола и средняя степень полимеризации ($\overline{P}$) полимера, полученного в присутствии непредельных перэфиров**

Данные О. Н. Романцовой

Перэфир	$v_п \cdot 10^4$, моль/(л·с)		$k_{ин} \cdot 10^6$, $с^{-1}$		$E_{ин}$, кДж/моль	$\overline{P}$	
	при 90 °С	при 100 °С	при 90 °С	при 100 °С		при 90 °С	при 100 °С
трет-Бутилперакрилат	19,00	40,00	90,00	294,00	124,7	802	420
трет-Бутилперметакрилат	9,55*	16,40**	38,40*	72,00**	138,1	720*	322**
трет-Бутилперкротонат	8,95	18,60	42,70	164,00	150,8	835	448

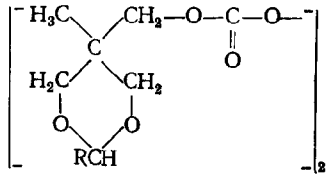
* При 80 °С. **При 90 °С.

Для азотсодержащих перэфиров инициирующая активность выше, чем для азотсодержащих перекисей алкилов [45]. Ниже приведены начальные скорости полимеризации (% превращения в минуту) метилакрилата, стирола и акрилонитрила в присутствии 0,05% (мольн.) *трет*-бутил-N-фенилпероксикарбамата (БФК), *трет*-бутилпероксиметилбензамида (БМБ) и N,N-ди(*трет*-бутилпероксиметил)карбамида (ДБК):

Инициатор	Метилакрилат	Стирол	Акрилонитрил
БФК	73,10 (50 °С)	0,32 (60 °С)	17,50 (60 °С)
БМБ	0,89 (50 °С)	0,05 (60 °С)	0,53 (60 °С)
ДБК	2,28 (50 °С)	0,02 (60 °С)	0,32 (60 °С)

Изучена инициирующая активность ацильных производных алкилпероксидикарбонатов [46]. Например, наблюдается несоответствие скоростей полимеризации винилхлорида со скоростями термического разложения ди(ацилоксиэтилен)пероксидикарбонатов (табл. 149). Генерируемые из этих перекисей радикалы проявляют практически одинаковую активность к винилхлориду (о чем судят по начальной скорости полимеризации); но в то же время эффективность инициаторов существенно зависит от их строения и уменьшается при наличии в их молекуле остатков высших карбоновых кислот. Такие перекиси более активны, чем обычно применяемая перекись лауроила: при суспензионной полимеризации винилхлорида в автоклаве емкостью 4 л 80%-ный выход поливинилхлорида при 50 °С достигается за 8 ч при концентрации ди(нонаноилоксиэтилен)пероксидикарбоната в 5,6 раза меньшей, чем концентрация перекиси лауроила.

Введение 1,3-диоксановых циклов в α-положение к перкарбонатной группе тоже дает эффективные инициаторы полимеризации винилхлорида [47]. Ниже приведены константы скорости полимеризации при 40 °С в присутствии пероксидикарбонатов (0,0005 моль на 1 моль мономера) такой структуры:



Они мало зависят от величины R и близки к константе для дициклогексилпероксидикарбоната ($1{,}92 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$), но выше, чем для перекиси лауроила ($0{,}40 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$):

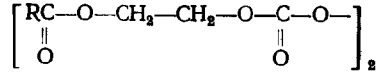
	R=H	R=CH_3	R=*изо*-C_3H_7
$k_п \cdot 10^4$, $с^{-1}$	2,00	2,12	2,47
$k_{терм} \cdot 10^5$ (при 45 °С в бензоле), $с^{-1}$	20,32	25,20	18,70

Наличие в α-положении диэтилпероксидикарбоната RSO_2-группы повышает термическую стабильность перекиси при ее высокой инициирующей активности в полимеризации винилацетата и метилметакрилата [48].

Пербензоилалкил(арил)карбонаты инициируют полимеризацию метилметакрилата и винилхлорида при 25—30 °С [49]. Суммарная энергия активации, рассчитанная для начальных стадий полимеризации в присутствии пербензоилциклогексилкарбоната, равна 58,1 кДж/моль для метилметакрилата и 53,5 кДж/моль для винилхлорида. Замена циклогексильного радикала на метильный мало меняет инициирующую активность перекиси. Пербензоилфенилкарбонат не инициирует полимеризацию винилхлорида, по-видимому, из-за того, что при разложении этой перекиси образуются феноксирадикалы, ингибирующие процесс.

Если в пероксикарбонате *трет*-бутильный радикал заменить

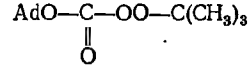
Таблица 149. **Кинетические параметры полимеризации винилхлорида в присутствии ди(ацилоксиэтилен)пероксидикарбонатов**



при 55 °С и константы скорости разложения этих перекисей в бензоле ($k_т$) при 55 °С

R	$k_{терм} \cdot 10^5$, $с^{-1}$	Концентрация перекиси, моль/л	$v_п \cdot 10^4$, моль/(л·с)	$k_{ин} \cdot 10^2$, $с^{-1}$	f
CH_3	5,33	0,0163	10,7	1,25	0,52
C_7H_{15}	8,39	0,0141	11,5	1,69	0,38
C_8H_{17}	8,50	0,0143	11,8	1,87	0,38
C_6H_5	6,18	0,0093	11,4	2,68	0,78

объемистым адамантильным радикалом, инициирующая активность перекиси изменится мало. Кинетические параметры полимеризации метилметакрилата в присутствии $4{,}1\cdot10^{-3}$ моль/л 1-адамантил-*трет*-бутилпероксикарбоната



представлены ниже ($E_п$=86,6 кДж/моль) [50]:

Температура, °С	70	80	90
$v_п\cdot10^4$, моль/(л·с)	0,83	1,96	4,45
$k_{ин}\cdot10^4$, $с^{-1}$	1,37	3,23	7,34

Ди- и полиперекисные соединения как инициаторы полимеризации заметно отличаются от моноперекисных соединений. В работах [51—54] установлена возможность получения блок-сополимеров с многократно чередующимися блоками обоих мономеров с помощью олигоперекисных инициаторов.

Гидропероксиперекиси применяют при эмульсионной полимеризации стирола в присутствии сульфата трехвалентного железа. При этом получают полистирол с высокой молекулярной массой; в молекуле полимера содержатся перекисные группы [55].

Дигидропероксиперекиси как инициаторы полимеризации изучены на примере ди(1-гидропероксициклогексил)перекиси [56]: в присутствии этого соединения скорость полимеризации винилхлорида, метилметакрилата и стирола резко возрастает, причем средняя длина полимерных цепей уменьшается с увеличением концентрации перекиси (табл. 150).

Указанная особенность полимеризации виниловых мономеров в присутствии ди(1-гидропероксициклогексил)перекиси объясняется

Таблица 150. **Влияние концентрации ди(1-гидропероксициклогексил)перекиси на начальную скорость полимеризации при 40 °С и на средиюю длину полимерной цепи ($\bar{P}$)**

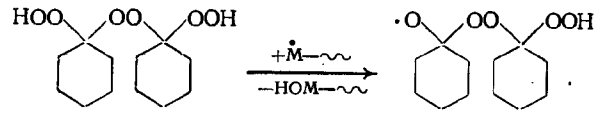
Концентрация перекиси, 10^{-2}, моль/л	$v_п\cdot10^5$ моль/(л·с)	Степень превращения, %	$\bar{P}$	Концентрация перекиси, 10^{-2}, моль/л	$v_п\cdot10^5$ моль/(л·с)	Степень превращения, %	$\bar{P}$
Полимеризация винилхлорида				Полимеризация метилметакрилата			
0,167	2,30	3,02	1000	1,050	3,15	2,90	3040
0,348	4,63	3,10	675	1,395	3,75	3,16	2440
0,696	9,40	2,81	486	2,095	4,38	2,65	1330
1,050	12,57	2,98	377				
1,396	16,61	3,15	309				
2,090	24,50	3,23	247	Полимеризация стирола			
Полимеризация метилметакрилата				0,167	0,51	2,90	20000
0,167	0,75	3,02	18200	0,348	1,15	3,05	15400
0,348	1,45	2,87	8280	0,696	1,93	3,20	10500
0,696	2,30	3,06	4350	1,050	2,37	3,01	8000
				1,395	2,66	2,72	6450
				2,090	3,15	2,89	4850

высокой константой реакций передачи цепи через молекулу инициатора:

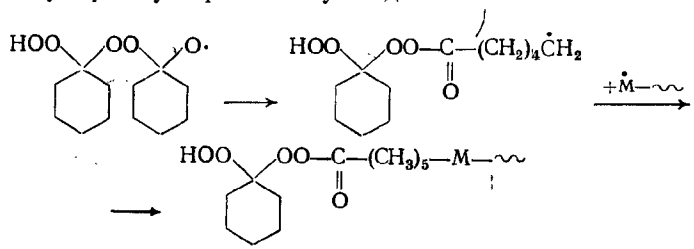
Мономер	$c_м$	$c_{ин}$
Винилхлорид	$0{,}80\cdot10^{-3}$	2,45
Метилметакрилат	$1{,}85\cdot10^{-5}$	0,44
Стирол	$3{,}96\cdot10^{-5}$	0,11

Наибольшая константа в случае винилхлорида обусловлена высокой реакционной способностью образующихся в этом случае макрорадикалов.

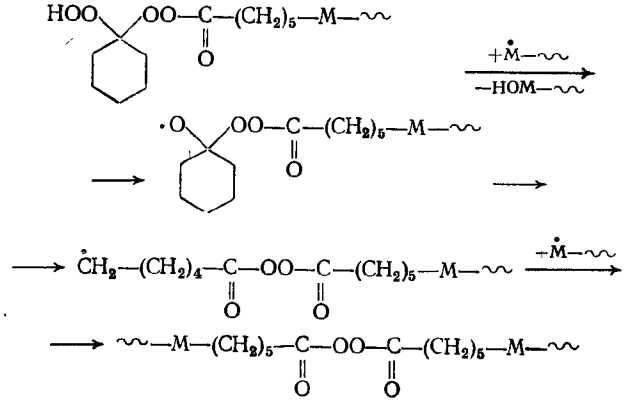
Предполагаемый механизм передачи цепи состоит в атаке гидроперекисной группы полимерным радикалом:



Образующийся алкоксирадикал изомеризуется в алкильный радикал, который регенерирует кинетическую цепь и приводит к высокомолекулярному перекисному соединению:



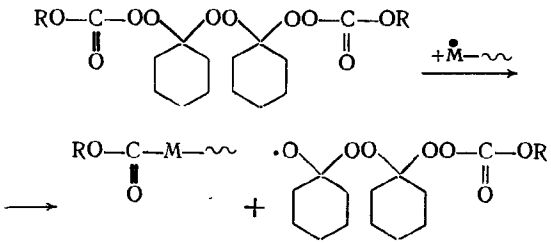
Высокомолекулярное перекисное соединение также может принимать участие в передаче цепи:



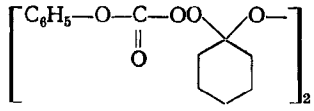
В молекуле полимера действительно обнаружены гидроксильные и перацильные группы, и это является одним из доказательств рассмотренного механизма.

Замена гидроперекисных групп алкил(циклоалкил)перкарбонатными приводит к еще более активным инициаторам полимеризации. Так, при 40 °С и концентрации перекиси 0,001 моль на 1 моль винилхлорида начальная скорость полимеризации при степени превращения ≈ 3% равна $8{,}52 \cdot 10^{-4}$ и $5{,}02 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с) соответственно для ди(1-метилперкарбонатциклогексил)- и ди(1-циклогексилперкарбонатциклогексил)перекисей. Вязкость полученного поливинилхлорида резко падает с ростом концентрации инициатора: при концентрации перекиси 0,00025 моль/моль $[\eta]=0{,}50$ в случае ди(1-циклогексилперкарбонатциклогексил)перекиси и $[\eta]=0{,}80$ для ди(1-метилперкарбонатциклогексил)перекиси; при концентрации инициатора 0,001 моль/моль соответственно имеем 0,14 и 0,42. Средняя длина цепи поливинилхлорида оказалась невысокой — от 81,5 до 625. Это можно объяснить высокой константой передачи цепи через молекулу триперекиси. Эта константа равна 3,50 для ди(1-метилперкарбонатциклогексил)- и 9,45 для ди(1-циклогексилперкарбонатциклогексил)перекиси.

Наиболее вероятное место атаки макрорадикала — перкарбонатная группа:



Дальнейшие превращения образующегося алкоксирадикала аналогичны рассмотренным выше и также приводят к полимеру с перацильными группами. Уменьшение содержания CO_2 в продуктах разложения перекисей в среде винилхлорида и присутствие карбонатных групп в полимере подтверждают предложенный механизм передачи цепи. Интересно, что введение фенильного радикала в перкарбонатную группу



ингибирует полимеризацию; это объясняется образованием фенола при разложении такой перекиси.

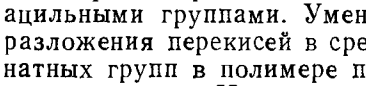
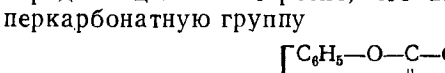
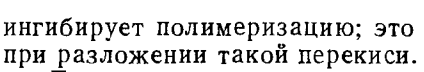
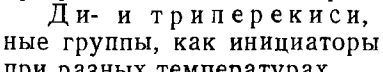
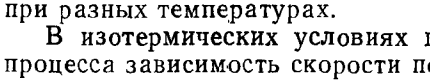
Ди- и триперекиси, содержащие перацильные и перэфирные группы, как инициаторы полимеризации стирола исследованы при разных температурах.

В изотермических условиях при 95 °С на начальных стадиях процесса зависимость скорости полимеризации от квадратного корня из концентрации инициатора является линейной; порядок реакции относительно концентрации инициатора в интервале от 0,005 до 0,05 моль/л равен 0,5; это доказывает протекание полимеризации в соответствии с основным кинетическим уравнением [57]. Симбатность изменения скоростей полимеризации и констант скоростей разрыва связей О—О в перацильных группах, а также незначительный рост молекулярных масс полистирола со степенью его конверсии говорят о том, что полимеризация инициируется радикалами, образующимися при разрыве лабильной перацильной группы.

При более высокой температуре полимеризации (110 °С) инициирование сначала осуществляется тоже за счет радикалов, образующихся при разрыве перацильной группы (стадия 1), а затем разрываются перэфирные группы (стадия 2). Определены $k'_{ин}$ и $k''_{ин}$ для этих стадий (табл. 151). Экспериментально найденные константы согласуются с константами для моноперекисных аналогов.

В условиях инициирования полимеризации стирола за счет перацильных групп можно получать «активный» полистирол, содержащий в молекуле перекисные группы. Этот полимер используют для проведения привитой и блок-сополимеризации; при этом получают ударопрочный полистирол с более высокими физико-механическими показателями, чем при полимеризации в присутствии моноперекисных соединений.

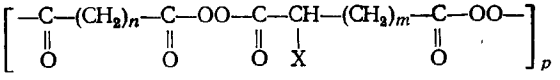
Таблица 151. Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной ди- и триперекисями с перацильной и перэфирной группами

Перекись	$v_п \cdot 10^4$, моль/(л·с)			$k'_{ин} \cdot 10^4$ при 95 °С, с$^{-1}$	$k''_{ин} \cdot 10^4$ при 110 °С, с$^{-1}$	f
	0,05 моль/л	0,0125 моль/л	0,005 моль/л			
	13,9	8,0	4,2	2,4	0,44	0,4
	14,7	7,3	4,5	2,2	0,42	0,4
	22,7	12,0	7,2	5,7	0,41	0,4
	21,9	10,6	7,0	4,8	—	0,4
	15,0	7,8	5,2	2,9	—	0,4
	15,1	7,5	4,5	2,2	0,42	0,4

Олигоперекисные соединения с одинаковыми по термической стабильности перекисными группами тоже используют для получения блок-сополимеров [58].

Недостаток олигоперекисных соединений с одинаковыми перекисными группами — трудность достижения высокой глубины превращения. Кроме того, перекисные группы входят в макромолекулу в виде блоков, что также снижает эффективность блок-сополимеризации.

Применение олигоперекисных соединений с различными по термической стабильности перекисными группами [54]



$X = CH_3$, C_2H_5, Br или Cl $\quad n = 4 \div 8 \quad m = 1 \div 7 \quad p = 8 \div 20$

позволяет избежать указанных недостатков. Структура инициаторов такого типа позволяет в определенном температурном режиме получать форполимер с сохранением до 50% перекисных групп, изолированно входящих в его макромолекулу; в результате можно придти к блок-сополимерам с многократно чередующимися блоками обоих мономеров (—А—Б—А—Б). Изолированное расположение перекисных групп внутри основной цепи полимера доказано результатами термического разложения «активного» полистирола в присутствии олигоперекисей в хлорбензоле: наблюдается резкое уменьшение степени полимеризации исходной макромолекулы. Важная характеристика блок-сополимеризации — практически полное отсутствие примесей гомополимеров в получаемом сополимере.

Ди- и триперекисные соединения с диперацильными, перацильными и перэфирными группами и олигоперекисные соединения применяют для синтеза блок-сополимеров стирола и метилметакрилата. Предварительно получают «активный» форполимер, осуществляя радикальную полимеризацию стирола в присутствии ди- и полиперекисей при температурах, обеспечивающих вхождение части перекисных групп инициатора в образующиеся макромолекулы. В зависимости от структуры ди-, три- или олигоперекиси «активный» полистирол выделяют при глубине полимеризации 10—30%. Дальнейшую блок-сополимеризацию с метилметакрилатом проводят в массе или в растворе бензола. «Активный» полистирол при инициировании блок-сополимеризации ведет себя как обычные перекисные инициаторы — с увеличением его количества и содержания в нем перекисных групп увеличивается скорость блок-сополимеризации. Наибольший выход блок-сополимеров получен при сополимеризации в массе; выход зависит от строения перекисного инициатора и свойств гетерофазной полимеризационной системы.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКОВ

К резиниотехническим изделиям (РТИ) предъявляются в настоящее время все более жесткие требования. Один из способов совершенствования качества РТИ — применение эффективных перекисных инициаторов вулканизации. Наиболее широко органические перекиси используют при вулканизации силоксановых и этилен-пропиленовых каучуков.

В данном разделе рассмотрены особенности вулканизации указанных каучуков в присутствии замещенных перекисей алкилов. Эти исследования выполнены в последние годы в Волгоградском политехническом институте.

Гидроксилсодержащие перекиси алкилов и их производные являются эффективными инициаторами вулканизации силоксановых каучуков [22, с. 320—327; 32, с. 31—37; 60—71]. Вулканизация каучука СКТВ-01 в модельных смесях (каучук+аэросил А-175+ +инициатор) в присутствии 0,02 моль α-оксиалкил-*трет*-бутилперекиси на 100 масс. ч. каучука и 20 масс. ч. аэросила А-175 полностью определяется структурой перекисного инициатора (табл. 152) [22, с. 320—237].

Таблица 152. **Влияние α-оксиалкил-*трет*-бутилперекисей**

на свойства вулканизатов из каучука СКТВ-01

R	Режим вулканизации		Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	R	Режим вулканизации		Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
	температура, °С	время, мин					температура, °С	время, мин			
H	150	15	1,3	340	12	C_3H_7-*н*	180	15	2,3	283	6
	150	30	1,2	330	12		180	30	3,2	354	6
	170	15	1,6	450	12						
CH_3	150	15	2,7	370	12	C_3H_7-*изо*	150	15	1,5	300	16
	150	30	1,3	400	12		150	30	1,4	360	12
	170	15	3,5	400	12		170	15	1,3	300	16
	170	30	5,7	450	8		170	30	3,0	380	12
	180	15	5,0	342	4		180	15	2,0	295	5
	180	30	5,0	370	4		180	30	1,9	295	4
C_2H_5	150	15	1,7	350	15	CCl_3	150	15	0,8	245	8
	150	30	1,6	300	16		150	30	0,8	245	7
	170	15	1,4	290	12		170	15	1,1	212	4
	170	30	1,6	360	12		170	30	1,2	203	8
	180	15	3,0	365	6						
	180	30	2,7	354	5						

Таблица 153. **Влияние строения ацетатов α-оксиалкил-*трет*-бутилперекис**

$(CH_3)_3C—OO—\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}—O—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—CH_3$

ия свойства вулканизатов из каучука СКТВ

На 100 масс. ч. каучука взято 25 масс. ч. аэросила А-175 и 0,02 моль инициатора; время вулканизации 20 мин

R	Температура вулканизации, °С	Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	R	Температура вулканизации, °С	Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
H	160	7,4	450	6	C_2H_5	160	6,6	420	4
	170	5,5	396	5		170	6,9	400	3
CH_3	160	5,7	398	5	C_3H_7-*изо*	160	4,9	340	4
	170	8,4	501	3		170	4,5	320	5

При введении в оксиметил-*трет*-бутилперекись метильной группы физико-механические показатели вулканизатов улучшаются, а при введении других заместителей ухудшаются. Эта зависимость наблюдается в интервале 150—180 °С при выбранной концентрации инициатора и времени вулканизации 15—30 мин. Замена в перекисном соединении гидроксильной группы на ацетатную (табл. 153) [63] позволяет улучшить основные показатели вулканизатов. В то же время для ацетатов имеется такая же, как и для оксиперекисей, зависимость физико-механических показателей получаемых резин от размеров алкильного радикала.

На основании рассмотренных выше (стр. 193) свойств гидроксилсодержащих перекисных соединений и их ацетатов можно сделать вывод о гомолитическом разложении этих перекисей по О—О-связи в условиях вулканизации. На это указывает также состав продуктов термического разложения оксиметил-*трет*-бутилперекиси и *трет*-бутилперекиси в вязких растворах полиэтилсилоксана (табл. 154) [67].

Лучшие структурирующие свойства α-оксиэтил-*трет*-бутилперекиси и ее ацетата, по-видимому, обусловлены β-разложением α-окси- и α-ацетоксиэтоксильных радикалов и генерированием метильных радикалов:

$$\cdot OCH(CH_3)—O—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—CH_3 \longrightarrow \cdot CH_3 + HC(=O)—O—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—CH_3$$

На это указывает более высокое содержание метана ($\approx$0,4 моль) в продуктах разложения данных перекисей по сравнению с оксиметил-*трет*-бутилперекисью и ее ацетатом.

Особенностью разложения α-оксиалкил-*трет*-бутилперекисей в вязких растворах полиэтилсилоксана является влияние вязкости среды на константу скорости разложения ($k_{терм}$) и эффективность

Таблица 154. **Состав продуктов термического разложения перекисей в вязких растворах полиэтилсилоксана**

Перекись	Температура, °С	Состав продуктов, моль на 1 моль перекиси		
		ацетон	*трет*-бутиловый спирт	метан
трет-Бутила	160	2,00	—	0,66
	170	2,02	—	0,82
	180	2,00	—	0,96
Оксиметил-*трет*-бутила	140*	0,25*	0,81	0,22
	150	1,00	—	0,40

* Выделены также (на 1 моль перекиси): 0,20 моль H_2, 0,10 моль CO и 0,20 моль HCOOH; обнаружен формальдегид.

перекисного инициатора (β) [70]. Значения β, определенные по соотношению количеств израсходованных ингибитора (фенил-β-нафтиламин) и инициатора, вычисленные по формуле

$$\beta = f\Delta\,[InH]/[ROOR]_0$$

где f — стехиометрический коэффициент ингибирования, равный 4, приведены в табл. 155.

Таблица 155. **Параметры термического разложения α-оксиалкил-*трет*-бутилперекисей**

$(CH_3)_3C—OO—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CHR}}$

в вязких растворах полиэтилсилоксана в хлорбензоле

R	Вязкость, мПа·с	$\beta = \frac{2\Delta[InH]_{co}}{[ROOH]_0}$	$\beta = \frac{k_{ин}}{2k_{терм}}$	$k_{терм}\cdot10^4$, с$^{-1}$	$k_{ин}\cdot10^4$, с$^{-1}$	$k_{рек}\cdot10^9$, с$^{-1}$
H	0,5	0,71	0,69	17,24	23,90	0,41
	2,4	0,24	0,22	14,12	6,35	
	4,0	0,16	0,13	12,70	3,50	
CH_3	0,5	0,55	0,54	6,82	7,40	0,68
	2,4	0,14	0,13	4,34	1,18	
	4,0	0,09	0,07	2,30	0,35	
C_2H_5	0,5	0,58	0,60	15,12	18,20	0,57
	2,4	0,18	0,18	10,17	3,66	
	4,0	0,11	0,09	6,08	1,10	
C_3H_7-*н*	0,5	0,83	0,75	21,20	32,83	0,27
	0,4	0,32	0,35	15,31	11,05	
	4,0	0,20	0,22	5,80	4,64	
CCl_3	0,5	0,55	0,51	9,21	9,40	0,46
	2,4	0,21	0,22	4,80	2,11	
	4,0	0,11	0,08	1,43	0,23	

Примечание. Величины $k_{терм}$, $k_{ин}$ и $k_{рек}$ (константа скорости рекомбинации радикалов) находили так же, как в работе [72].

Таблица 156. **Кинетические параметры термического разложения оксиперекисей *трет*-бутила $(CH_3)_3C—OO—CH(OH)R$ в вязких растворах полиэтилсилоксана (вязкость 250—275 мПа·с)**

№ оксиперекиси	R	$k \cdot 10^4$, $с^{-1}$ при 120 °С	при 130 °С	при 140 °С	при 150 °С	$E_{акт}$, кДж/моль	$E_{1/2}$
1	H	4,86	11,93	36,80	95,50	133,76	1,15
2	CH_3	1,51	5,41	16,97	58,81	162,35	1,18
3	C_2H_5	2,32	7,34	21,20	62,60	153,40	1,22
4	C_2H_7-*н*	2,55	7,25	21,25	63,00	152,47	1,23
5	C_3H_7-*изо*	3,51	9,67	26,30	70,20	138,48	1,25
6	CCl_2	7,94	17,00	38,10	67,60	110,77	1,14

Из табл. 155 видно, что эффективность выхода радикалов в объем (β) при одинаковой вязкости среды возрастает с уменьшением реакционной способности алкильного радикала, образующегося при β-разложении оксиалкоксильного радикала. С увеличением вязкости среды скорость разложения перекиси уменьшается; наблюдается также уменьшение β. Выход радикалов из

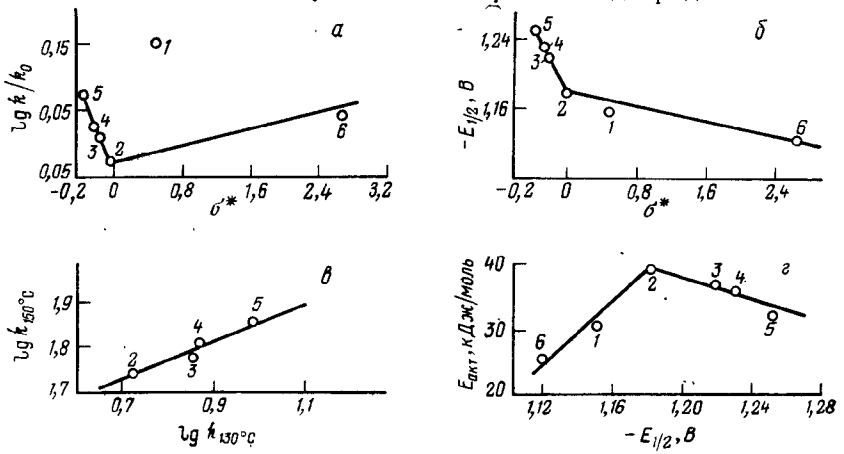


Рис. 40. **Взаимосвязь параметров термического разложения оксиперекисей (№№ по табл. 156) в вязких растворах полиэтилсилоксанов и структуры оксиперекисей:**
а, б — корреляция констант скорости разложения и потенциала полуволи восстановления с σ*-константами Тафта; *в* — зависимость $\lg k_{130\,°С} = f(\lg k_{150\,°С})$; *г* — зависимость энергии активации от потенциала полуволн восстановления.

«клетки» при малой вязкости среды подчиняется законам диффузионной кинетики, так как значения β, рассчитанные по уравнению, описывающему процесс диффузии [72], удовлетворительно совпадают с представленными в таблице значениями. С увеличением вязкости среды до 80 мПа·с вероятность выхода свободных радикалов стремится к минимальной величине (0,07—0,09). В более вязких средах термическое разложение α-окситрихлорэтил-*трет*-бутилперекиси идет еще быстрее (табл. 156) [71].

Для рассмотренных в таблице оксиперекисей, имеющих в молекуле электронодонорные заместители, при разложении в вязких растворах полиэтилсилоксана (вязкость 250—275 мПа·с) наблюдается корреляция констант скорости термического разложения и

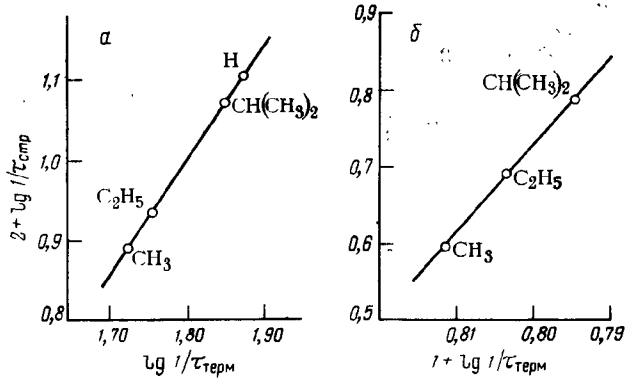


Рис. 41. **Зависимость скорости структурирования каучука СКТВ от скорости разложения при 150 °С инициаторов — α-оксиалкил-*трет*-бутилперекисей (*а*) и их ацетатов (*б*).**

индукционных констант Тафта (рис. 40) [71]. С индукционными константами Тафта коррелируют потенциалы полуволн восстановления $E_{1/2}$ (рис. 40). Значения ρ из уравнения Гаммета—Тафта, найденные по обоим корреляционным зависимостям (рис. 40, *а* и *б*), близки. Так, для электронодонорных заместителей $\rho_{150\,°С} = -0{,}454$, а ρ, найденная из зависимости $-E_{1/2} = \rho\sigma^*$, равна +0,392.

Электроноакцепторные заместители уменьшают электронную плотность на перекисных атомах кислорода и также ускоряют разложение; по-видимому, в данном случае значительно возрастает доля гетеролитического разложения. Это подтверждается понижением энергии активации для перекиси α-окситрихлорэтил-*трет*-бутила. Энергии активации термического разложения хорошо коррелируют с потенциалами полуволн восстановления. Справедливость этих выводов подтверждается наличием изокинетического соотношения в исследуемой серии [71, 73].

Скорость образования поперечных связей в каучуке СКТВ в присутствии α-оксиалкилперекисей и их ацетатов (изучают набухание полученных резин и строят кинетические кривые структурирования в координатах «$1/Q_t$ — время», где Q_t — индекс набухания [74]) увеличивается с ускорением разложения инициатора (рис. 41) [63]. Резины с наилучшими физико-механическими показателями получены в присутствии α-оксиэтил-*трет*-бутилперекиси и ее ацетата, потому что для этих инициаторов минимальная скорость разложения отвечает минимальной скорости структурирования.

Максимальная степень вулканизации при 180 °С, определенная из равновесного набухания резин в бензоле с использованием урав-

нения Флори — Ренера (как число эффективных поперечных сшивок в 1 г вулканизата), равна $8{,}0 \cdot 10^{19}$ г$^{-1}$ для α-оксиэтил-*трет*-бутилперекиси и $7{,}4 \cdot 10^{19}$ г$^{-1}$ для α-оксипропил-*трет*-бутилперекиси [63].

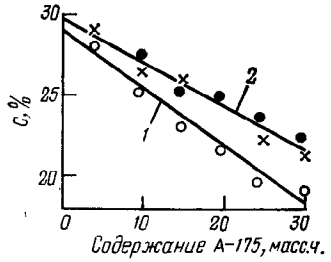


Рис. 42. Влияние содержания наполнителя (аэросил А-175) на эффективность структурирования (*c*) каучука СКТВ перекисными инициаторами:
1 — $(CH_3)_3C—OO—CH_2—O—COCH_3$;
2 — $(CH_3)_3C—OO—CH_2—OC_3H_7$
и $[(CH_3)_3C—OO—CH_2—O—CH_2—]_2$.

Замена ацетатной группы на алкоксильную приводит к эффективным инициаторам такой структуры:

$$(CH_3)_3C—OO—\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}—OR'$$

Как структурирующие агенты, простые эфиры *трет*-бутилпероксиметанола и α-*трет*-бутилпероксиэтанола по физико-механическим показателям получаемых вулканизатов превосходят широко применяемую перекись кумила.

В табл. 157 приведены результаты по вулканизации каучука СКТФТ-50 [61]. Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах при 25—30 °С по такой рецептуре (в масс. ч.): 100 масс. ч. СКТФ-50, 30 масс. ч. аэросила, 5 масс. ч. редоксайда и 0,7—0,8 масс. ч. инициатора. Смесн затем вулканизовали при 160 °С в течение 20 мин. Резины, полученные в присутствии алкоксиалкил-*трет*-бутилперекисей, превосходят резины, полученные с использованием перекиси кумила, по сопротивлению разрыву, морозостойкости и сопротивлению тепловому старению. Полученные результаты согласуются с высокой термической стабильностью указанных перекисей (энергия активации разложения равна 167 кДж/моль), а также с реакционной способностью метильных и алкоксильных радикалов, образующихся при их разложении.

Таблица 157. Свойства резин, полученных при вулканизации фторсилоксанового каучука СКТФТ-50 с использованием простых эфиров α-оксиалкил-*трет*-бутилперекиси и перекиси кумила как инициаторов

Инициатор	Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
Перекись кумила	5,0	110	20
Эфиры оксиметил-*трет*-бутилперекиси			
метиловый	8,0	300	20
этиловый	6,8	260	30
н-пропиловый	7,3	290	40
изопропиловый	8,0	305	20
н-бутиловый	7,6	320	40
циклогексиловый	6,8	250	30

Таблица 158. Вулканизация фторсилоксанового каучука СКТФТ-50 диперекисными эфирами при 160 °С в течение 10 мин

Состав вулканизуемой смеси: 100 масс. ч. СКТФТ-50, 30 масс. ч. аэросила А-175, 2 масс. ч. инициатора и 3 масс. ч. ZnO

Инициатор	Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
$[(CH_3)_3C—OO—CH_2—O—CH_2—]_2$	6,8 (6,1)	310	6
$[(CH_3)_3C—OO—CH_2—]_2O$	6,8	340	4

Примечание. Цифры в скобках даны для вулканизации при 170 °С.

Применение диперекисных простых эфиров как инициаторов структурирования фторсилоксанового каучука (табл. 158) несколько снижает у вулканизатов сопротивление разрыву: до 6—7 МПа вместо 8 МПа в случае метилового и изопропилового эфиров оксиметил-*трет*-бутилперекиси [60].

Эффективность структурирования каучука СКТВ (отношение числа сшивок, образовавшихся в полимерной системе, к числу прореагировавших молекул перекисного инициатора) уменьшается с увеличением содержания наполнителя (рис. 42) [32, с. 31—37]. Для достижения необходимой плотности сшивки следует увеличивать содержание инициатора на 20—30% (в зависимости от содержания наполнителя). В присутствии кремнекислотных наполнителей изменяются не только эффективность структурирования, но и константы скорости этого процесса. С увеличением содержания аэросила А-175 константы уменьшаются. Однако при высоких

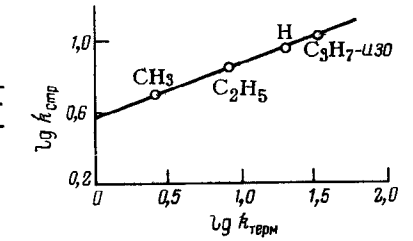


Рис. 43. Зависимость скорости структурирования СКЭП-40 при 150 °С ($k_{стр}$) от скорости разложения при 130 °С ($k_{терм}$) α-оксиалкил-*трет*-бутилперекисей $(CH_3)_3C—OO—CH(OR)R$

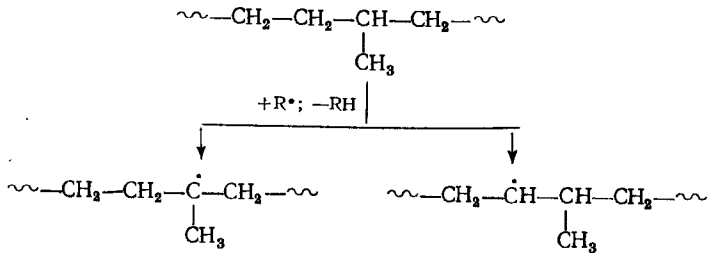
температурах структурирования (более 170 °С) разница между константами скорости для наполненных и ненаполненных вулканизатов меньше, чем при температурах ниже 140 °С. С увеличением количества А-175 от 0 до 30 масс. ч. энергия активации структурирования увеличивается от 81,0 до 109,8 кДж/моль.

Таблица 159. **Физико-механические показатели вулканизатов, полученных на основе стандартных смесей из каучуков СКЭП в присутствии α-оксиалкил-*трет*-бутилперекисей (165 °С, 15 мин)**

$(CH_3)_3C—OO—CH(R)—OH$

R	Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	R	Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
H	6,7	632	37	C_2H_5	8,1	600	35
CH_3	10,4	580	30	C_3H_7-*изо*	7,5	510	24

Вулканизация этилен-пропиленовых каучуков (СКЭП) в присутствии замещенных перекисных соединений имеет свои особенности. В отличие от ненасыщенных винилсилоксановых каучуков насыщенная структура этилен-пропиленовых каучуков предполагает инициирование процесса только за счет отрыва атома водорода от макромолекулы [76]:



Образующиеся макрорадикалы диспропорционируют, давая более короткие молекулы, или рекомбинируют с образованием сшивок.

Смеси на основе СКЭП, не содержащие серы и наполнителя, в присутствии перекисных инициаторов образуют вулканизаты с низкими физико-механическими показателями. Вулканизация стандартных смесей (содержащих серу и наполнитель) в присутствии перекисных инициаторов приводит к вулканизатам с достаточно высокими физико-механическими показателями (табл. 159). Следует отметить, что введение в перекись метильного радикала повышает сопротивление разрыву, а дальнейшее увеличение размера алкильного радикала понижает физико-механические показатели вулканизата. Кинетику структурирования каучуков СКЭП изучали на смесях такого состава (масс. ч.):

СКЭП-40	100	Сера	0,4
Окись цинка	3	Перекисный инициатор	5—6
Сажа «Вулкан-3»	50		

Таблица 160. **Кинетические параметры структурирования каучука СКЭП-40 α-оксиалкил-*трет*-бутилперекисями $(CH_3)_3C—OO—CH(OH)R$**

R	$k'\cdot10^{-4}$, мин.$^{-1}$			$k''\cdot10^{-4}$, мин$^{-1}$			$E_{акт}$, кДж/моль
	при 150 °С	при 160 °С	при 170 °С	при 150 °С	при 160 °С	при 170 °С	
H	34,2	57,8	97,6	32,0	53,7	96,0	86,94
CH_3	23,5	37,6	60,1	20,1	34,1	57,9	77,74
C_2H_5	30,6	49,8	81,3	28,9	45,3	79,0	80,67
C_3H_7-*изо*	35,3	59,3	99,5	33,0	56,7	93,9	87,78

Для расчета константы скорости структурирования вулканизатов (k') использовали методику Шееле [77], основанную на измерении индекса набухания образцов в бензоле ($1/Q$). Константы скорости структурирования (k'') рассчитывали также из вулкаметрических кривых, снятых на вулкаметре «Агфа» (табл. 160). Видно, что константы, полученные на основе вулкаметрических кривых, несколько ниже; это можно объяснить наличием вязкотекучего состояния полимера в начальный момент вулканизации на кривых зависимости «модуль сдвига — время».

Сопоставление констант скорости структурирования с физико-механическими показателями резин (сопротивление разрыву) приводит к выводу об обратной взаимозависимости этих показателей.

Сравнение данных по кинетике структурирования этилен-пропиленового каучука и термического разложения α-оксиалкил-*трет*-бутилперекисей в вязких средах показывает, что с ускорением разложения перекиси растет и скорость структурирования каучука, причем наблюдается линейная зависимость (рис. 43).

Замена HO-группы в перекисном инициаторе на ацетатную приводит к вулканизатам с более высокими физико-механическими показателями (табл. 161). Это объясняется меньшими (почти вдвое) скоростями структурирования (табл. 162) по сравнению с соответствующими α-оксиперекисями, что положительно сказывается на плотности вулканизационной сетки.

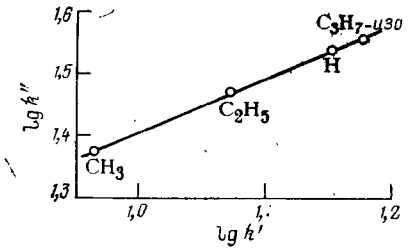


Рис. 44. Зависимость между константами скорости структурирования каучука СКЭП-40 в присутствии α-оксиалкил-*трет*-бутилперекисей (k') и их ацетатов (k'') при 150 °С.

Линейная зависимость соотношения логарифмов констант скорости структурирования каучука СКЭП-40 в присутствии α-окси-

Таблица 161

Физико-механические показатели вулканизатов, полученных на основе каучука СКЭП-40 в присутствии ацетатов α-оксиалкил-*трет*-бутилперекисей

$(CH_2)_2C(R)-OO-CH(R)-O-C(=O)-CH_3$

Смеси стандартные (содержание инициатора 6,0 масс. ч.), вулканизацию вели при 165 °С в течение 10 мин.

R	Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
H	19,7	645	25
CH_3	27,0	630	79
C_2H_5	22,1	635	20
C_3H_7-*изо*	15,8	680	36
Перекись кумила	20,7	460	4

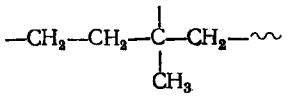
Таблица 162. **Кинетические параметры структурирования каучука СКЭП-40 ацетатами α-оксиалкилперекисей**

$(CH_3)_3C-OO-CH(R)-OC(=O)-CH_3$

R	$k \cdot 10^{-3}$, $с^{-1}$ при 150 °С	при 160 °С	при 170 °С	$E_{акт}$, кДж/моль
H	14,3	25,2	44,6	94,5
CH_3	9,2	16,9	27,4	90,7
C_2H_5	11,7	20,9	37,2	95,3
C_3H_7-*изо*	15,1	26,6	45,7	91,9

алкил-*трет*-бутилперекисей (k') и их ацетатов (k'') указывает на одинаковый механизм структурирования (рис. 44).

Изучение влияния серы на скорость структурирования привело к выводу, что добавка серы замедляет процесс (табл. 163). Невысокая «кажущаяся» энергия активации для бессерной вулканизации, по-видимому, относится к диспропорционированию макрорадикала:



В случае вулканизации в присутствии серы с ускорением структурирования возрастает степень сульфидности поперечных связей (табл. 162 и 164). Образующиеся в начале процесса лабильные

Таблица 163. **Влияние серы на кинетические параметры структурировании каучука СКЭП**

I — $(CH_3)_3C-OO-CH(CH_3)-O-C(=O)-CH_3$ II — $(CH_3)_3C-OO-CH(C_2H_5)-O-C(=O)-CH_3$

Температура, °С	Время превращения при структурировании, $с^{-1}$			
	I, без S	I, с S	II, без S	II, с S
150	546	1140	372	792
160	210	540	198	444
170	144	330	156	252
$E_{акт}$, кДж/моль	38,4	94,0	20,9	95,3

Таблица 164. **Содержание серы в вулканизатах каучука СКЭП, полученных в присутствии инициаторов**

$(CH_2)_2C-OO-CH(R)-O-C(=O)-CH_2$

R	$S_{своб}$, %	$S_{связ}$, %	$\frac{S_{связ}}{S_{общ}}$
H	0,29	0,30	0,51
CH_2	0,40	0,19	0,32
C_2H_5	0,34	0,25	0,42

полисульфидные связи с высокой степенью сульфидности переходят во внутримолекулярные сульфиды или в другие соединения, содержащие серу и обусловливающие ухудшение физико-механических показателей резин и их неприятный запах [78].

Если в инициаторе заменить ацетатную группу акрилатной или метакрилатной, влияние инициатора на физико-механические показатели вулканизатов на основе СКЭП-40 значительно изменяется [79]. Из табл. 165 видно, что метакрилат α-оксиэтил-*трет*-бутилперекиси обусловливает бо́льшее сопротивление разрыву, чем соответствующий акрилат, возможно, за счет участия метакрилатного остатка в реакциях образования промежуточных соединений,

Таблица 165. **Вулканизация каучука СКЭП-40 акрилатами и метакрилатами α-оксиалкилперекисей при 165 °С**

Инициатор	Время, мин	Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
Акрилат оксиметил-*трет*-бутилперекиси				
3 масс. ч.	15	5,1	950	104
	30	6,3	940	100
5 масс. ч.	15	9,3	795	38
	30	8,5	800	35
Акрилат α-оксиэтил-*трет*-бутилперекиси				
(3 масс. ч.)	15	17,1	700	35
	30	16,6	670	32
Метакрилат оксиметил-*трет*-бутилперекиси				
3 масс. ч.	15	10,0	824	57
	30	11,3	832	59
	45	14,2	868	63
5 масс. ч.	15	11,7	845	54
	45	15,2	770	45
Метакрилат α-оксиэтил-*трет*-бутилперекиси (6 масс. ч.)	15	22,5	610	20
	30	25,5	570	18

Таблица 166. **Свойства вулканизатов из каучука СКЭП-40**

Инициатор	Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
$(CH_3)_3C—OO—CH_2—O—CH_2—CH_3$	20,9	800	24
$(CH_3)_3C—OO—CH_2—O—C_3H_7$	19,6	809	24
$[(CH_3)_2C—OO—CH_2—]_2O$	22,1	680	18

препятствующих деструкции макрорадикалов. Замена сложноэфирного остатка на алкоксильный, как и при вулканизации каучуков СКТВ, позволяет получить на основе СКЭП-40 вулканизаты с более высокими показателями (табл. 166) [64].

Кинетические параметры структурирования зависят и от содержания наполнителя. В табл. 167 приведено влияние содержания сажи «Вулкан-3» (активная печная сажа) при структурировании каучука СКЭП-40 ди(*трет*-бутилпероксиметокси)метаном. Видно, что введение 30 масс. ч. активной сажи ускоряет структурирование, а введение 50 масс. ч.— замедляет. При этом энергия активации растет с увеличением дозировки сажи. По-видимому, сажа влияет на скорость разложения перекиси; возможно также снижение гибкости макромолекул каучука в присутствии этого наполнителя.

Известно [80], что разные сажи по-разному влияют на соотношение гомолитического и гетеролитического механизмов разложения перекиси (показано в табл. 168 на примере разложения перекиси в условиях, близких к условиям вулканизации). Как следует из таблицы, в присутствии сажи Перл. 46 (сильнокислой) идет гетеролитическое разложение, что делает в данном случае структурирование невозможным. При минимальной скорости структурирования, отвечающей 50 масс. ч. слабощелочной активной сажи «Вулкан-3» (см. табл. 167), наблюдается наиболее высокая прочность вулканизатов [75].

Таким образом, вулканизация каучуков в присутствии органических перекисных инициаторов в значительной степени определяется физико-химическими свойствами этих инициаторов. Скорость процессов структурирования каучука и термического разложения перекиси в условиях вулканизации связаны прямой пропорциональной зависимостью, а физико-механические показатели вулканизатов связаны с параметрами указанных процессов обратной зависимостью.

Таблица 167. **Влияние содержания сажи «Вулкан-3» на структурирование каучука СКЭП-40 в присутствии 4 масс. ди(*трет*-бутилпероксиметокси)метана**

Температура, °С	$k \cdot 10^{-3}$, $с^{-1}$	$E_{акт}$, кДж/моль	Температура, °С	$k \cdot 10^{-3}$, $с^{-1}$	$E_{акт}$, кДж/моль	Температура, °С	$k \cdot 10^{-3}$, $с^{-1}$	$E_{акт}$, кДж/моль
Без сажи			С 30 масс. ч. сажи			С 50 масс. ч. сажи		
150	1,24	103,2	150	2,11	117,0	150	1,08	143,8
160	2,32		160	3,90		160	2,60	
170	4,41		170	7,40		170	6,05	

Таблица 168. **Влияние сажи на состав продуктов разложения кумилперекиси при 135 °С**

Продукты	Выход продуктов, моль на 1 моль перекиси			
	без сажи	Вулкан-3	Перл. 74	Перл. 46
Метилфенилкарбинол	0,92	0,92	0,00	0,00
Ацетофенон	0,42	0,40	0,10	0,00
Метан	0,59	0,51	0,26	0,00
Ацетон	0,00	0,01	0,29	0,62
Фенол	0,00	0,01	0,28	0,31
α-Метилстирол	0,00	0,37	0,66	0,36

ЛИТЕРАТУРА

1. *Уоллинг Ч.* Свободные радикалы в растворах. Пер. с англ. Под ред. Г. А. Разуваева. М., Издатинлит. 1960. 531 с.
2. *Ворожцов Н. Н.* Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат. 1955. 840 с.
3. *Kharasch M. S., Brown H. C.,* J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 2142—2150.
4. *Уотерс У.* Механизм окисления органических соединений. Пер. с англ. Под ред. Н. А. Несмеянова. М., «Мир». 1966. 175 с.
5. Всесоюзная научно-техническая конференция. Состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов. Баку, Изд. Азинефтехима. 1975. 80 с.
6. *Шрейберт А. И., Литинский А. О.,* Ж. физ. хим., 1975, т. 49, с. 2392—2393.
7. *Петров Л. В. и др.,* авт. свид. № 449024 (1974); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 41.
8. *Пономарчук М. П., Касухин Л. Ф.,* Ж. орг. хим., 1971, т. 7, вып. 12, с. 2449—2451.
9. Научные труды Волгоградского политехнического ин-та. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград, Нижне-Волжское книжное изд. 1967. 903 с.
10. *Шрейберт А. И. и др.,* Ж. прикл. хим., 1968, т. 41, № 10, с. 2323—2324.
11. Химия и химическая технология. Труды Волгоградского политехнического ин-та. Волгоград. 1968. 483 с.
12. *Fell, King L.,* Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 165—166.
13. *Шрейберт А. И. и др.,* авт. свид. № 277760 (1970); Открытия. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1970, № 25.
14. *Азингер Ф.* Химия и технология парафиновых углеводородов. Пер. с нем. М., Гостоптехиздат. 1969. 623 с.
15. Материалы научной конференции Волгоградского политехнического ин-та. Волгоград. 1965. Т. 2. 280 с.
16. *Шрейберт А. И. и др.,* авт. свид. № 186459 (1965); Изобр. Пром. образцы. Товари. знаки, 1966, № 19.
17. *Шрейберт А. И. и др.,* авт. свид. № 364634 (1972); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 5.
18. *Курдюков А. М. и др.,* авт. свид. № 356273 (1972); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1972, № 32.

19. *Рахимов А. И., Чапуркин В. В.,* авт. свид. № 505635 (1974); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1976, № 9.
20. *Панов Е. П.,* канд. дисс., Волгоград. Политехнический ин-т. 1975.
21. *Костюченко В. М., Гершенович А. И.,* Ж. орг. хим. 1966, т. 2, с. 947—951.
22. Хнмня н хнмнческая технологня. Труды Волгоградского политехнического ин-та. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград, «Волгоградская правда». 1971. 505 с.
23. *Топчиев А. В. и др.,* ДАН СССР, 1957, т. 113, с. 1302—1305.
24. *Asinger F. e. a.,* Ber., 1964, B. 97, S. 3092—3097.
25. *Балакирев Е. С. и др.,* Ж. орг. хим., спец. выпуск «Проблемы получення полупродуктов промышленного органического синтеза». 1967, с. 5—9.
26. *Попов А. И. и др.,* «Кннетика н каталнз», 1975, т. 16, вып. 2, с. 346—351.
27. *Komissarov V. D. e. a.,* React. kinet. a. Catal. Letters, 1975, v. 2, № 1—2, p. 105—110, РЖхнм, 1975, 20Б1161.
28. *Жуков Д. А. и др.,* авт. свнд. № 362010 (1972); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знакн, 1973, № 2.
29. *Похмурская М. В.,* канд. дисс., Львов, Полнтехнический нн-т. 1974.
30. *Багдасарьян Х. С.* Теорня раднкальной полимеризации. М., «Наука». 1966. 300 с.
31. *Шрейберт А. И. и др.,* Высокомол. соед., 1965, т. 11Б, с. 64—67.
32. Функцнональные органические соединения н полнмеры. Труды Волгоградского полнтехнического нн-та. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград. «Волгоградская правда». 1975. 359 с.
33. *Bonera J. e. a.,* J. Chem. Phys., 1964, v. 37, p. 1226—1235.
34. *Дзумудзей Н. В.,* канд. дисс., Донецк, Унивсрснтет. 1973.
35. *Антоновский В. Л.* Органические перекисные нниціаторы. М., «Химня». 1972. 445 с.
36. *Honsbery W., Leffler J. E.,* J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 733—735.
37. *Хувинк Р., Ставерман А.* Хнмня н технологня полнмеров. Т. I. Л., «Химия». 1965. 675 с.
38. *Ингольд К., Робертс Б.* Реакцин свободнорадикального замещения. Пер. с англ. Под ред. И. П. Белецкой. М., «Мир», 1974. 255 с.
39. *Волошановский И. С. и др.,* Высокомол. соед., 1976, т. 18А, № 2, с. 376—383.
40. *Осипов О. А., Минкин В. И.* Справочник по дипольным моментам. М., «Высшая школа». 1965. 263 с.
41. *Чернобай А. В. и др.,* Высокомол. соед., 1967, т. 9А, с. 1470.
42. *Шрейберт А. И. и др.,* Высокомол. соед., 1967, т. 9Б, с. 379—381.
43. *Прокопьев В. П. и др.,* Высокомол. соед., 1966, т. 8Б, № 5, с. 787—789; *Шрейберт А. И. и др.,* Высокомол. соед., 1974, т. 16Б, с. 729—730.
44. *Романцова О. Н.,* канд. днсс., Леннград, Технологнческнй ин-т им. Лейсовета. 1970.
45. Успехн химии органическнх перекисных соединеннй н аутоокнсления. Под ред. Н. М. Эмануэля и др. М., «Хнмня». 1969. 495 с.; *Разуваев Г. А. и др.,* Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 1068—1071.
46. *Фомин В. А.,* канд. дисс., Горький, Университет, 1973.
47. *Яновская О. С. и др.,* Ж. орг. хим., 1970, т. 6, вып. 7, с. 1409—1412.
48. *Этлис В. С., Гробов Л. Н.,* Ж орг. хнм, 1969, т. 5, с. 685—688.
49. *Разуваев Г. А. и др.,* Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, № 3, с. 426—430.
50. *Богуславская Л. С. и др.,* Ж. орг. хим., 1970, т. 6, вып. 18, с. 2243—2245.
51. *Иванчев С. С. и др.,* Высокомол. соед., 1970, т. 12Б, с. 466—470.
52. *Иванчев С. С. и др.,* авт. свид. № 359251 (1972); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1972, № 35.
53. *Иванчев С. С. и др.,* авт. свнд. № 429065 (1974); Открытня. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знакн, 1974, № 19.
54. *Иванчев С. С. и др.,* Высокомол. соед., 1974, т. 16А, вып. 4, с. 893—901.
55. *Вайда М. С.,* канд. дисс., Львов, Политехнический нн-т. 1977.
56. *Зверева Ю. А.,* канд. дисс., Горькнй, Универоитет. 1969.
57. *Толпыгина Т. А.,* канд. дисс., Львов, Университет. 1972.
58. *Цветков Н. С., Морковская Р. Ф.,* Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 169—172.
59. *Иванчев С. С. и др.,* Высокомол. соед., 1976, т. 18А, № 12, с. 2788—2792.
60. *Шрейберт А. И. и др.,* авт. свид. № 374942 (1973); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 37.
61. *Шрейберт А. И. и др.,* авт. свнд. № 454235 (1974); Открытня. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знакн, 1974, № 47.
62. *Добряков Н. Д.,* канд. днсс., Волгоград, Политехнический ин-т. 1970.
63. *Быкадоров Н. У.,* канд. днсс., Волгоград, Политехнnческнй ин-т. 1971.
64. *Рахимов А. И., Тихонова Е. Г.,* Ж. орг. хим., 1976, т. 12, вып. 1, с. 46—52.
65. Функциональные органнческне соеднненя н полимеры. Труды Волгоградского политехнического ин-та. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград, Нижне-Волжское книжное изд. 1974. 277 с.
66. *Шрейберт А. И. и др.,* Высокомол. соед., 1971, т. 13А, № 8, с. 1877—1880.
67. *Шрейберт А. И. и др.,* Высокомол. соед., 1971, т. 13Б, № 2, с. 102—105.
68. *Быкадоров Н. У. и др.* Использование новых материалов в пронзводстве РТИ. Волгоград, препрннт ВНИИКТиРП. 1970. 51 с.
69. *Добряков Н. Д. и др.,* «Производство шин, резнотехническнх н асбестотехнических нзделнй», 1971, № 7, с. 1—5.
70. *Шрейберт А. И. и др.,* Высокомол. соед., 1971, т. 13, № 2, с. 384—386.
71. *Шрейберт А. И. и др.,* Высокомол. соед., 1971, т. 13, № 8, с. 1877—1880.
72. *Денисов Е. Т. и др.,* Изв. АН СССР, серд. хим., 1968, № 7, с. 1500—1503.
73. *Пальм В. А.* Основы колнчественной теорни органических реакций. Л., «Химия». 1967. 356 с.
74. Химня и хнмическая технологня. Труды Волгоградского политехиического ни-та. Под ред. А. П. Хардина. Волгоград, Нижне-Волжское кннжное нзд-во. 1970.
75. *Пестов А. Г.,* канд. днсс., Волгоград, Политехнnческий нн-т. 1975.
76. *Loan L. D.,* J. Polymer Sci., 1964, v. A2, p. 3053—3054.
77. *Sheele W., Stemmer H. D.,* Rubber Chem. Technol., 1952, v. 32, p. 962—968.
78. *Блох Г. А.* Органические ускорителн вулканизацни каучуков. М., «Химня». 1964. 541 с.
79. *Пильдус И. Э.,* канд. дисс., Волгоград, Политехнnческнй ин-т. 1972.
80. *Dannerberg E. H. e. a.,* J. Polymer Sci., 1958, v. 31, p. 127—153.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

1-Адамантил-*трет*-бутилпероксикарбонат 117, 364
Алкенилгидроперекиси 26
Алкиламинометил-*трет*-алкилперекиси 354
Алкил(аралкил)пероксиметаноды 163, 164
α-Алкил(аралкил)пероксиспирты 164, 166 167
Алкил(арил)диперекиси 301, 302
Алкил(арил)перекиси полимерные 301
β-Алкил(арил)пероксиспирты 168
N-Алкил-*трет*-бутилпероксиметилкарбамат 187
Алкилгидроперекиси 25, 300
Алкилперекиси (Перекиси алкилов) 59 сл., 132
  бромсодержащие 137
  гидроксилсодержащие 369 см.
  инициаторы вулканизации 369 сл.
  — полимеризации 348 сл.
  нитросодержащие 237 сл.
  производные 180, 228 сл., 287, 288, 348 сл., 353 сл., 369 сл.
  термическое разложение 64, 65
  техника безопасности 69 сл.
  технология получения 67 сл.
  фотолиз 66
  химические реакции 66 сл.
  хлорсодержащие 137
Алкилпероксиаллофанаты 188
трет-Алкилпероксн-*п*-диизопропилбензолы 284
Алкилпероксидикарбонаты, производные 362 сл.
2-*трет*-Алкилпероксн-1,3-диоксоланон-4 97
Алкилпероксикарбоновые кислоты 216, 220, 221, 225
  инициаторы полимеризации 352, 353
  перэфиры 288
  производные 352, 353
β-Алкил-β-фенилпероксилактоны 105
Алкил(циклоалкил)перкарбонатперекиси 366
Алкокси-*трет*-бутилперацетаты 312, 313
Алкоксиметил-*трет*-бутилперекиси 350, 351
Аллилгидроперекись 26
Альдегидогидроперекиси 206
Альдегидоперекиси 206 сл.
н-Амила гидроперекись 37
трет-Амила гидроперекись 97
α-Аминоалкилперекиси 259, 260
Аминоперекиси 187, 251 сл., 355
  N-замещенные 264 сл.
  инициаторы полимеризации 354, 355
  химические реакции 262 сл.
Аралкилгидроперекиси 300
Аралкильные
  диперекиси 299, 300
  тетраперекиси 301, 302
  триперекиси 301, 302
Арилперекиси, нитрование 240, 241
Ацетила перекись 72, 77, 78, 157
Ацетилбензоилперекись
  разложение 81, 82, 339
Ацетилизобутирилперекись 73
Ацетилизовалерилперекись 73
Ацетил-3-карбо-*трет*-бутилпероксипропионилперекись 294
Ацетилциклогексилсульфоинлперекись 340
Ацетона перекись, тример 340
Ацилперекиси (Перекиси ацилов) 72 сл.
  бромсодержащие 137, 142 сл.
  галогеносодержащие 153
  инициаторы хлорирования 340
  карбметоксизамещенные 359
  нитропроизводные см. Нитроацилперекиси
  перфторированные 131
  разложение 76 сл., 80, 83, 84, 87, 119, 250
  с карбоксильными группами 222
  с нитрильными группами 275 сл.
  техника безопасности 92 сл.
  технология получения 91 сл.
  фотолиз 84
  химические реакции 79 сл., 84 сл., 88 сл.
  хлорсодержащие 137, 142 сл.

Бензоила перекись 72, 74
  инициатор полимеризации 355 сл., 358, 359
  — хлорирования 333 сл.
  производные 355 сл.
  разложение 78 сл.
  химические реакции 81, 82, 84 сл., 88
Бензоил(ацетил)-2-(карбобензоилпероксн)-гидроциннамоилперекись 320
Бензоил-3-карбо-*трет*-бутилпероксипропионилперекись 294
Бромацилперекиси 155, 156
α-Бромбензоилперекиси 143, 356
2-Бромбутирила перекись 339
Бромгидроперекиси 137 сл., 146 сл.
3-Бром-2,3-диметил-2-гидропероксибутан 148
1-Бромметил-1-хлорметилэтилгидроперекись 139
3-Бромпропионила перекись 156, 158
β-Бромпропионилбензоилперекись 143
трет-Бутила перекись 62
  инициатор вулканизации 370, 371
  свойства 69, 70
  технология получения 67 сл.
  хлорирование 66
трет-Бутилаллилгидроперекись 26
трет-Бутил-*трет*-амилперекись 60
н-Бутилгидроперекись 37
трет-Бутилгидроперекись 24, 37, 60, 97 сл., 131
  ацилирование 97
  димеризация 37
  получение 48 сл.
  применение 110
  разложение 38, 39
  свойства 52, 53
  химические реакции 113
трет-Бутилкумилперекись 60
трет-Бутил(кумил)пероксикетоны 210
трет-Бутилнитроперекись 243
трет-Бутиловые
  пероксиэфиры 107
  эфиры перфенилуксусной кислоты 102
трет-Бутилперакрилат 106
  инициатор полимеризации 361
трет-Бутилперацетаты 158, 312, 313
трет-Бутилпербензоат 111
  гидролиз 107
  технология получения 109 сл.
трет-Бутилперкапронат 99
трет-Бутилперметакрилат 361
1-*трет*-Бутилперокси-1-акрилоилоксиэтан 151
трет-Бутилпероксиамиды 227, 230
α-*трет*-Бутилпероксиамины 261
трет-Бутилпероксибензамид 362
3-*трет*-Бутилперокси-*трет*-бутилпероксибутаноат 287
1-*трет*-Бутилперокси-2,2-дихлорпропаноп 165
п-*трет*-Бутилпероксиизопропилгидропероксиизопропилбензол 285
2-*трет*-Бутилпероксиизопропилхлорформиат 289
трет-Бутилпероксикарбоновые кислоты 222, 231
  амиды 224
  перэфиры 223, 224
  эфиры 223
β-*трет*-Бутилпероксикетоксимы 213, 214
трет-Бутилпероксикетоны 212
трет-Бутилпероксиметаноп 163, 291
  разложение 193, 195
  химические свойства 176, 190, 191
  эфиры 182, 196, 198 сл., 374
трет-Бутилпероксиметилбензолсульфонат 176
3-*трет*-Бутилперокси-3-метилбутановая кислота 216, 235
  перэфиры 223
3-*трет*-Бутилперокси-3-метилбутаноил 290
3-*трет*-Бутилперокси-3-метил-*трет*-бутилпероксибутаноат 224
1-*трет*-Бутилпероксиметил-N-(6-изоцианатгексил)-карбамат 272
2-*трет*-Бутилперокси-2-метилпентаноп-4 («Пероксикетон») 218
4-*трет*-Бутилпероксн-4-метилпентанон-2 214 сл., 235
2-*трет*-Бутилпероксиметилпропановая кислота 220
1-*трет*-Бутилперокси-2-метилпропанол-2 168
2-*трет*-Бутилперокси-1-нитропропан 237
1-*трет*-Бутилпероксинпропаноп-2 168
β-*трет*-Бутилпероксипропионитрил 275 сл.
трет-Бутилпероксипропионовая кислота 221, 226
  инициатор полимеризации 352
  эфиры 231
трет-Бутилпероксиспирты, ацетаты 178
трет-Бутилперокситрифторацетат 131, 135
1-*трет*-Бутилперокси-2,2,2-трихлорэтанол 193 сл.
трет-Бутилпероксиуксусная кислота 220, 226, 313
  инициатор полимеризации 352
  эфиры 230, 312
2-*трет*-Бутилпероксициклогексанон 210
трет-Бутилпероксициклогексиламин 260, 262, 263
1-*трет*-Бутилпероксиэтан, производные 351
трет-Бутилпероксиэтаноды 164, 168
  эфиры 179, 374
β-*трет*-Бутилпероксиэтилбензолсульфонат 176
β-*трет*-Бутилпероксиэтил-α-пербензоат 289
трет-Бутилперпропионат 106
трет-Бутилпертрихлорацетат 158
трет-Бутилтрифенилперацетат 98
трет-Бутилфенилдиметилперацетат 101
трет-Бутил-N-фенилпероксикарбамат 272, 273, 362
Бутирила перекись 72, 80, 81, 247
н-Бутоксиэтилпероксидикарбонат 123 сл.

Водорода перекись
  алкилирование 23 сл., 27 сл., 49 сл., 59, 137, 138
  ацилирование 72, 73
  в синтезах 129, 132, 137, 139, 172 сл., 280 сл.
  свойства 52
  соли 72

Галогеноацилперекиси 132 сл., 153, 155 сл., 249
Галогенобензоилперекиси 143, 356
β-Галогенгидроперекиси 137 сл., 147, 148
  жирноароматические 139
1-Гексагидрокумилперекси-2,2,2-трихлорэтанол 165
Гексанитродиперекись 238
н-Гексила гидроперекись 37
Гидроксилсодержащие перекиси см. Оксиперекиси
Гидроперекиси 9 сл.
  алкилирование 59, 60
  арилолефинов 26
  ацилирование 97 сл.
  бромсодержащие 137, 146 сл.
  восстановление 41
  гетеролиз 61
  гетероциклические 23
  металлоорганические 23
  непредельные 17, 26, 59
  образование 10 сл., 13 сл.
  получение 9 сл., 23 сл., 27
  радиолиз 61
  разложение 14 сл., 30 сл., 37 сл.
  свойства 29 сл.
  соли 61
  сольволиз 61
  техника безопасности 50 сл.
  технология получения 42 сл., 49
  химические реакции 34 сл., 61, 113, 141, 163, 215
  хлорсодержащие 137, 146
Гидропероксиалкилперекиси 279 сл., 283 сл.
α-Гидропероксиалкил(циклоалкил)амины N-замещенные 252 сл.
α-Гидропероксиамины 258, 262
2-Гидропероксигексафторпропаноп-2 129
Гидропероксн-4-метил-1-арил-2-пентеноны-1 208
5-Гидропероксн-5-метнл-1,2-диоксоланон-3 282, 283
1-Гидропероксн-N-метилциклогексиламин 253
1,2-(1-Гидропероксн-1-метилэтиламино)-этан 254
2-Гидропероксипентан 38
Гидропероксиперекиси 191
  в синтезах 287, 300, 301
  п-диизопропилбензола 306
  инициаторы полимеризации 364
  термическое разложение 306, 307
  циклические 282

α-Гидропероксициклоалкиламины 252, 253
1-Гидропероксициклогексиламин 252
α-Гидропероксиэтилгексагидро-α-кумилперекись 283, 284

Ди-1-алкилперкарбонатциклогексилперекись 315
Диалкилпероксиалкаиы 319
Ди-*трет*-амилпероксиацетали 296
2,2-Ди(*трет*-амилперокси)пропан 296
Диацилдиперекиси 293, 305, 320 сл.
Ди(ацилоксипропилен)пероксидикарбонаты 116
Ди(ацилоксиэтилен)пероксидикарбонаты 363
Диацилоксиэтилпероксидикарбонаты 121, 122
1,1′-Диацилпероксидициклоалкилперекиси 288
Дибензилпероксидикарбонат 120
1,3-Дибромпропил-2-гидроперекись 139
Ди-*трет*-бутил(*трет*-амил)пероксикетали 296
Ди-*трет*-бутиловый диперокснэфир 1,3-адамантандикарбоновой кислоты 269
2,2-Ди-*трет*-бутилпероксибутан 319
Ди-*трет*-бутилпероксидиэтиламин 260
Ди-2-(*трет*-бутилпероксиизопропил)бензолы 326 сл.
Ди-*трет*-бутилпероксикарбонат 117
N,N-Ди(*трет*-бутилпероксиметил)карбамид 362
Ди-*трет*-бутилпероксиметиловый эфир 151, 182
1,3-адамантаикарбамииовой кислоты 189
1,6-гексаидикарбамниовой кислоты 272
пероксиглутаровой кислоты 291
пероксиянтарной кислоты 290
Ди(*трет*-бутилпероксиметокси)метан 380
1,1-Ди-*трет*-бутилперокси-3,3,5-триметилциклогексан (Дигидроизофорона перекись) 328
β,β′-Ди-*трет*-бутилпероксиэтил-α,α′-пероксидикарбонат 289
2,2-Ди-*трет*-бутилпероксиэтил-1,1′-пероксидикарбоиат 314
Ди-*о*-β-*трет*-бутилпероксиэтилфосфоиаты 177
Дигидроизофорона перекись (1,1-Ди-*трет*-бутилперокси-3,3,5-триметилциклогексаи) 328
Дигидроперекиси 284, 295
диизопропилбензолов 295, 315 сл., 324 сл.
Ди(гидропероксиалкил)перекиси 280, 302
1,1′-Дигидропероксидициклоалкилперекиси
[Ди(1-гидропероксициклоалкил)перекиси] 287, 304
1,1′-Дигидропероксидициклогексилперекись [Ди(1-гидропероксициклогексил)-перекись] 307 сл., 315, 329, 330, 364
1,1′-Дигидропероксидициклогептилперекись [Ди(1-гидропероксициклогептил)перекись] 282, 287
Дигидропероксиперекиси 169, 285 сл.
галогенсодержащие 304
инициаторы полимеризации 364 сл.
термическое разложение 307
Ди(β,β′-дихлор-α-гидропероксиизопропил)-перекись 280
3,3-Ди(β-изобутиронитрилазоизовалерил)-перекись 275
Диизопропилпероксидикарбонат 120, 123 сл.
Дикарбомоилперекись 267
Дикарбоновые кислоты с перацильиыми группами 221
Дикетоперекись 213
2,5-Диметил-2-*трет*-бутилперокси-5-гидропероксигексин-3 284
N,N′-Диметил-N-*трет*-бутилпероксиметил-N′-этилгидразин 262, 266
Ди-1-(1-метил-2,3-диоксоланои-4)перекись 282, 319
Ди(1-метилперкарбонатциклогексил)перекиси 366
9,9-Диметил-3,3,6,6-тетра-(хлорметил)-1,2,4,5,7,8-гексоксоионан 304
1,2-Диметил-2-циклогексенил-2-гидроперекись 146
4,4-Диинтровалерилацетилперекись 240
1,2-Диоксетан 148
α,α′-Диоксидиалкилперекиси 195, 366
Диоксидиметилперекись 169, 242, 342
1,1-Диоксидициклогексилперекись [Ди(1-оксициклогексил)перекись] 193, 201 сл., 281
1,1-Диокси-1-окси-1′-гидропероксидициклогексилперекись 307, 308
Диоксиперекиси(ь) 169, 172, 301
ароматические 170, 171
галогенсодержащие 169, 170
инициаторы полимеризации 348 сл.
— хлорирования 336
— сульфохлорирования 342
пропаналя 340
термическое разложение 307, 308
п-фторбензальдегида 170
хлоралкилов 170
Ди(α-окси-β,β,β—трихлорэтил)перекись (1,1′-Диокси-2,2,2-трихлорэтилперекись) 202, 203, 337
ацетат 351
диацетат 177, 338, 339
инициатор сульфоокисления 347
— сульфохлорирования 343
— хлорирования 338
Ди(α-окси-β-хлоризобутил)перекись 170, 338
Ди(1-оксициклогексил)перекись 193, 201 сл., 281
Дипералкильные соединения 295
Диперацетаты 286
Диперацильные соединения 295
Диперекиси 185, 224, 225, 238, 279 сл., 292
алкильные 310, 312
аралкильные 299
ароматические 303
галогенсодержащие 280, 281, 302
инициаторы полимеризации 364 сл.
на основе гликолей 298, 299
синтез 279 сл.
термическое разложение 306 сл.
технология получения 324 сл.
циклические 302, 303, 319
Диперокснацетали 165, 191, 296, 297
Диперокснкетали 191, 215, 295 сл.
Ди(перфторметил)пероксикарбонат 131
Диперэфиры 287, 288, 310
инициаторы вулканизации 375
термическое разложение 322
3,6-Дифенил-3,6-дитолил-1,2,4,5-тетраоксан 303
Дифенилэтилперекись 60
Дихлорбензоилперекиси 143, 159 сл.
Дихлорпропионилперекись 143, 339
Дициклогексиламина гидроперекись 252
Дициклогексилиденперекись 319
Ди(1-циклогексилперкарбонатциклогексил)перекиси 366
Дициклогексилпероксидикарбонат 120, 121, 363
Диэтилпероксидикарбонаты 120, 363

Изобутирилперекись 72, 75
Изопропиламинометил-*трет*-амилперекись 354
Изоцианатсодержащие перекиси 270 сл.
Иодбензоилперекиси 143
п-Иодизопропилбензола гидроперекись 140

о-Карбо-*трет*-бутилпероксибензоилперекись 292
4-Карбо-*трет*-бутилпероксибутирилперекись 294
3-Карбо-*трет*-бутилпероксипропионилперекись 293, 294
Карбоксилсодержащие перекиси 219 сл.
термическое разложение 226 сл.
химические реакции 222 сл., 232 сл.
Кетогидроперекиси 207, 209
2,4-динитрофеинлгидразоны 213, 215
Кетоперекиси 206 сл., 210, 211, 213 сл., 216, 217
Кумила гидроперекись 20, 24, 34, 51, 241
ацилирование 99
инициатор полимеризации 347 сл.
образование 13
производные 347, 348
разложение 15, 38, 39, 307
техника безопасности 51
технология получения 42 сл.
Кумила перекись 60
инициатор вулканизации 374
получение 63
разложение 380
фотолиз 66
1-Кумилперокси-2,2,2-трихлорэтанол 194
2-Кумилпероксиэтилхлорформиат 289
Кумил-N-феиилпероксикарбамат 272, 273

Лаурилперекись 72
инициатор хлорироваиия 334
получение 91, 92
техника безопасности 93, 94

Метиламинометил-*трет*-амилперекись 354
Метиламинометил-*трет*-бутилперекись 354
п-Метилбензилгидроперекись 21
Метил-*трет*-бутилаллилгидроперекись 26
2-Метил-2-*трет*-бутилпероксициклогексаион 210
N-Метил-1-*трет*-бутилпероксициклогексиламин 261
1-Метил-2-*трет*-бутилпероксиэтаиол 169
4-Метил-4-гидропероксипентанон-2 209
2-Метил-2,4-ди-*трет*-бутилперокси-4-этоксипентан 215
2-Метил-2,4-диэтоксипентан 216
2-Метилен-1-метилциклогексил-1-гидроперекись 146
2-Метилпентена-2 гидроперекись 33
Метилпероксиметанол 163, 183
2-Метилперфторпропила 2-перекись 129
Метилфеннлиндаиов гидроперекиси 22

Неопентилаллилгидроперекись 26
м-Нитробензилиденперекись 242
β-Нитроалкилгидроперекиси 238
Нитроалкилперекиси 243
Нитроалкоксиалкилперекиси 243
Нитроарилперекиси 241
Нитроацилперекиси 238 сл., 243, 245 сл., 357
алифатические 357
взрывоопасиость 251
м-Нитробензилиденперекись 242
м-Нитробензоилперекись 242, 357
инициатор полимернзации 358
п-Нитробензола гидроперекись 237
α-Нитробутирилперекись 243
п-Нитрокумилгидроперекись 348

Нитросодержащие перекиси 190, 237 сл., 244
взрывоопасность 251
инициаторы полимеризации 357 сл.

Окисление 9 сл., 16 сл., 62, 295
амилксилолов 21
амилэтилбензолов 21
ароматических углеводородов 20 сл.
ацетилеиов 19
бициклических углеводородов 19, 22
бутилеиов 18
гексафеинлэтана 62
гетерогенное 15 сл.
гетероциклических соединений 23
гомогенное 13 сл.
декалинов 19
диалкилбензолоа 21
диизопропилбензолов 21
п-дициклогексилбензола 21
жидкофазное 9
изобутана 45, 48, 62
п-ксилола 21
кумола 13, 20, 42 сл.
металлоорганических соединений 23
олефииов 17, 18
парафинов 17
тетралинов 22
техника безопасиости 50 сл.
техиология 42 сл.
фенилиндана 22
фенолов 62
циклогексана 12, 19
циклоолефинов 19
циклопарафинов 19
этилбензола 15, 45
α-Оксиалкил-*трет*-бутилперекиси
акрилаты и метакрилаты 378
ацетаты 179, 350, 351, 370, 377
инициаторы вулканизации 369 сл., 376, 377
— полнмеризации 350, 351
— сульфохлорирования 341
разложение 371, 373, 375
α-Оксиалкилперекиси
взрывоопасность 175, 176
гидрохлорирование 140
эфиры 142, 151, 242, 243
α-Оксигидроперекиси 171, 172, 175
Оксигидропероксиперекиси 307 сл.
1-Окси-1′-гидропероксиперекись
диизопропила 280
метилциклогексила 282
циклогексила 282
циклогептила 282
Оксиметил-*трет*-бутилперекись 176
в синтезах 141, 201
инициатор вулканизации 370
— сульфохлорирования 341, 343, 344
разложение 370, 371
эфиры 142, 153, 198, 199, 243, 370
Оксиметилгидроперекись 172, 201
Оксиметилперекись 201
динитрат 181, 242
Оксиперекиси (Гидроксилсодержащие перекиси) 163 сл.
алкилов 369 сл.
трет-бутила 372
взрывоопасность 176
гидролиз 192
диссоциацня 192, 193
инициаторы хлорироваиия 338
разложение 193 сл., 201, 372
синтез 163 сл.
технология получения 201 сл.
химические реакцин 176 сл.
циклическне 171
β-Оксипропил-*трет*-бутилперекись, ацетат 351

3-Окси-3,5,5-триметил-1,2-диоксолан 209
α-Окситрихлорэтил-*трет*-бутилперекись 372, 373
ацетат 351
1-Окси-2,2,2-трихлорэтилперекись 193, 197, 339
α-Окси-β-хлоризобутил-*трет*-бутилперекись 338
ацетат 351
α-Оксиэтил-*трет*-бутилперекись
инициатор вулканизации 370
эфиры 152, 351 сл., 370
Олигоацилперекиси 305, 306
Олигоперекиси 294
инициаторы полимеризации 368
термическое разложение 322, 324

Пералкилкарбонаты 113 сл., 116 сл.
непредельные 113, 114
циклические 117
Перацетилалкил(арил)карбонаты 114, 118
Перацетилциклогексилкарбонат 118, 119
Перацилкарбонаты 113, 114, 116 сл.
Пербензоилалкил(арил)карбонаты 363
Пербензоилалкил(циклоалкил)карбонаты 115
Пербензоиларилкарбонаты 114
Пербензоилфенилкарбонат 115, 363
Пербензоилциклогексилкарбонат 118, 119, 363
Перекиси органические
азотсодержащие 150, 181 сл., 237 сл., 251, 267 сл., 274 сл., 353 сл.
алкилов см. Алкилперекиси
ацилов см. Ацилперекиси
бромсодержащие 137 сл., 146 сл.
галогенсодержащие 128 сл., 132 сл., 153, 155 сл., 249
гидроксилсодержащие см. Оксиперекиси
замещенные 128 сл.
изоцианатсодержащие 270 сл.
инициаторы вулканизации 369 сл.
— галогенирования 333 сл.
— полимеризации 347 сл., 353 сл.
— сульфоокисления 346 сл.
— сульфохлорирования 340 сл.
карбоксилсодержащие см. Карбоксилсодержащие перекиси
незамещенные 9 сл.
нитрозосодержащие см. Нитрозосодержащие перекиси
олигомерные см. Олигоперекиси
полимерные см. Полиперекисные соединения
применение 333 сл.
фосфорсодержащие 150, 177
фторсодержащие 128 сл., 132 сл.
хлорсодержащие 137 сл., 146 сл.
Перекисные
интрилы (Пероксинитрилы) 150, 274 сл.
производные карбаминовых кислот 267 сл.
спирты см. Пероксиспирты
циклические 171, 209, 238, 239, 301, 302, 319
Перекисные спирты 163 сл., 183, 184
алкилирование 184, 186
ацетаты 177 сл.
в синтезах 300
нитраты 181
сульфаты 182
химические реакции 177, 179, 189
эфиры 186, 187, 196 сл.
Перкарбонаты 113 сл.
разложение 117 сл.
синтез 113 сл.
химические свойства 116 сл.
Перкислоты
ацилирование 73 сл.
соли 73
Пероксинамины 258, 259
Пероксибензойная кислота 346
Пероксигалогенбензойные кислоты 146
Пероксигликоли, диацетаты 178
Пероксидиглутаровая кислота 233, 234
дихлорангидрид 222, 223
Пероксидикарбонаты 113, 115, 116
инициаторы полимеризации 362 сл.
производные 362 сл.
разложение 120
техника безопасности 125, 126
технология получения 123 сл.
химические свойства 116 сл., 122, 123
циклические 116
Пероксидикарбоновые кислоты 232 сл.
дихлорангидриды 222
эфиры 234
1,1′-Пероксидициклогексиламин 255, 263, 264
Пероксидиянтарная кислота 232, 235, 236
дихлорангидрид 223
Пероксикарбаматы 271
Пероксикарбоновые кислоты
галогенсодержащие 146, 158
перфторированные 132
с карбоксильной группой 221
хлорангидриды 224
«Пероксикетон» (2-*трет*-Бутилперокси-2-метил-пентанон-4) 218
Пероксимонохлоруксусная кислота 146
Пероксинитрилы 274 сл.
Пероксиперфторкарбоновые кислоты 135
Перокситрифторуксусная кислота 135, 136
Перокситрихлоруксусная кислота 158
Пероксиуксусная кислота 114
инициатор сульфоокисления 346
Пероксициклоалкиламины 255 сл.
Пероксициклогексилэтиламии 259
Пероксиэфиры 151, 152, 186, 187, 196, 198
дикарбоновых кислот 220
N-замещенной карбаминовой кислоты 267, 268
карбаминовых кислот 187
перфторированные 131
синтез 176 сл.
Перфторалкилперекиси 129 сл.
Перфторамилперекись 129
Перфторацилперекиси 131, 133
Перфторбензоилперекись 131
разложение 133, 134
Перфтор-*трет*-бутилперекись 129
Перфторметилгидроперекись 131
Перфторметилперекиси 129, 132, 133
Перфторметилпероксифторформиат 131
Перфторпероксикарбоновые кислоты 132
Перфторпероксиэфиры 131
Перфторполиперекисные соединения 130
Перфторпропионилперекись 135
Перфторфенилперекись 130
Перфторэтилперекись 129
Перэфиры 286 сл., 293, 312
азотсодержащие 362
бромсодержащие 137
трет-бутилпероксикарбоновых кислот 223, 224
галогенсодержащие 143 сл., 158
гидролиз 107
дикарбоновых кислот 219, 220
инициаторы вулканизации 375
— полимеризации 351, 353, 360 сл.
непредельные 105 сл., 351, 353, 360 сл.
олигомерные 324
простые 185
разложение 100 сл., 105 сл.
свойства 100 сл.
синтез 97 сл.
техника безопасности 111
Перэфиры
технология получения 109 сл.
фторсодержащие 131, 135
химические реакции 106 сл.
хлорсодержащие 137, 142
Полигидроперекиси 295
Полипералкильные соединения 295
Полиперацильные соединения 295, 305
Полиперекиси 18, 279 сл., 301
инициаторы полимеризации 364 сл.
перфторированные 130
термическое разложение 306 сл.
технология получения 324 сл.
Полупероксиацетали 165
Пропионилперекись 72, 158, 247
α-Пропоксиэтил-*трет*-бутилперекись 199

Реакторы
окисления углеводородов 44, 45
синтеза пероксидикарбонатов 125

Стеарилперекись 72

Тетраалкил(арил)перекиси 298, 300
2,2,5,5-Тетра-*трет*-бутилпероксигексан 298
1,1,4,4-Тетра-*трет*-бутилпероксициклогексан 298
1,2,3,4-Тетрагидро-1-нафтилгидроперекись 25
2,2,5,5-Тетракумилпероксигексан 298
Тетраперекиси 300, 301, 302
3,3,6,6-Тетрафенил-1,2,4,5-тетраоксан 303
3,3,6,6-Тетра-(хлорметил)-1,2,4,5-тетраоксан 302
Техника безопасности
в производстве гидроперекисей 50 сл.
— лаурилперекиси 93
— пероксидикарбонатов 125, 126
при работе с перекисями ацилов 92 сл.
— с перэфирами 110
Технологические схемы
окисления углеводородов 43, 46, 47
получения *трет*-бутилпербензоата 110
— *трет*-бутилперекиси 49, 50, 68
— ди(2-*трет*-бутилпероксиизопропил)-бензолов 327
— 1,1-ди-*трет*-бутилперокси-3,3,5-триметилциклогексана 328
— дигидроперекиси *п*-диизопропилбензола 326
— ди(1-гидропероксициклогексил)перекиси 330
— днокси-2,2,2-трихлорэтилперекиси 203
— ди(1-оксициклогексил)перекиси 202
— 2,4-дихлорбензоилперекиси 159
— кумилперекиси 43
— лаурилперекиси 92
— пероксидикарбонатов 124
разложения дигидроперекиси *п*-диизопропилбензола 317, 318
Толунла перекись 356
4,4,4-Тринитробутирилперекись 239, 248, 357, 358
Триокись перфторметила 130
Триперекиси 223, 285, 290, 291, 301, 302, 304, 319
инициаторы полимеризации 366 сл.
циклические 209, 303, 304
Трифенилметилперекись 62
Трифторметилгидроперекись 128, 129, 131
Трифторметилформилперекись 128
α,α,β-Трихлорпропионилперекись 143

N-Фенил-*трет*-бутилпероксиметилкарбамат 188, 189
N-Фенил-1-*трет*-бутилпероксициклогексиламин 261
δ-Фенилвалерилперекись 79
1-Фенилэтилгидроперекись 15, 20
4-Фтор-4,4-динитробутирила перекись 240

Халкон-процесс 45, 46
α-Хлоралкилгидроперекиси 139, 140, 148 сл.
α-Хлоралкилперекиси 141, 150, 151
α-Хлоралкилперэфиры 142
Хлорацетилперекись 157
Хлорацилперекиси 155, 156
Хлорбензоилперекиси 143, 357
3-Хлор(бром)-2,3-диметил-2-гидропероксибутан 146
2-Хлор(бром)-1,2-диметилциклогексилгидроперекиси 146
Хлор-*трет*-бутилгидроперекись 137, 147
1-Хлор-2-*трет*-бутилпероксиметилциклогексан 152
β-Хлоргидроперекиси 137 сл., 146
изопропилбензола 140
α-Хлоризобутирилперекись 143
Хлорметил-*трет*-бутилперекись 140, 150, 152
Хлорметилперекись 141
Хлорпероксибензойные кислоты 158
α-Хлорпероксиэфиры 153, 154
α-Хлорпропил-*трет*-бутилперекись 141
N-*п*-Хлорфенил-*трет*-бутилпероксиметилкарбамат 188
2-Хлорциклогексила гидроперекись 148
α-Хлорэтил-*трет*-бутилперекись 152

Циклогексила гидроперекись 34
дигидропероксиперекись 281
Циклогексиламина гидроперекись 252
N-Цикло-гексил-1-*трет*-бутилпероксиэтиламин 261
Циклооктила гидроперекись 34

Этилбензола гидроперекись 45
Этил-*трет*-бутилпероксиметиловый эфир 1,6-гександикарбаминовой кислоты 272
Этил-3,3-дигидропероксибутират 282
Этокси-*трет*-бутилперокси(3-циклогексенил)метан 199
Этокси-*трет*-бутилперокси(3,4-эпоксициклогексилметан) 199

Рахимов А. И.

Р27 Химия и технология органических перекисных соединений. — М.: Химия, 1979. — 392 с., ил.

В книге рассмотрены органические перекисные соединения. Описаны их свойства, методы синтеза, промышленные процессы получения и их применение в химико-технологических процессах.

Р $\frac{31407\text{-}035}{050(01)\text{-}79}$ 35-79 6П7. 5

Александр Иануилович Рахимов

**ХИМИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ
ПЕРЕКИСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Редактор Урывалова Н. И.
Технический редактор Скитина В. М.
Художественный редактор Носов Н. В.
Художник Дударев Б. Г.
Корректоры Новичкова М. М., Лазуткина Л. В.

И. Б. № 253

Сдано в наб. 21.09.78 г. Подп. к печ. 28.02.79 г. Т-01709.
Формат бумаги 60×90 1/16. Бумага тип. № 1.
Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 24,5.
Уч.-изд. л. 26,81. Тираж 2900 экз. Заказ № 858.
Цена 1 р. 80 к. Изд. № 1216.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, ул. Стромынка, д. 13.

Типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.